NOUVELLES FORMULATIONS DE PEINTURES ANTICORROSIVES A BASE DE POLYURETHANNES

THESE PRESENTEE À LA FACULTE DES SCIENCES DU MANS
DEVANT L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI, POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ.

MICHEL KAHN
(LABORATOIRE DU PROFESSEUR ERIC BROWN)

1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548102_0039

Centre Universitaire du Mans

THÈSES

PRESENTEES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DU MANS

DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Chimie Organique et Macromoléculaire)

PAR

Michel KAHN

Sujet de la 1ère Thèse :

LES RESINES POLYURETHANNES ET LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Sujet de la 2e Thèse :

NOUVELLES FORMULATIONS DE PEINTURES ANTICORROSIVES A BASE DE POLYURETHANNES

SOUTENUES LE 31 JANVIER 1976

JURY : MM. J. RIGAUDY — PRÉSIDENT

H. WAHL
C. PINAZZI
E. BROWN
B. VISOMBLAIN

} EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur E. BROWN

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Synthèse Totale de Produits Naturels du Centre Universitaire du Mans, sous la direction de Monsieur le Professeur E. BROWN.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a guidé et pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes travaux.

Je prie Monsieur le Professeur J. RIGAUDY de croire à ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Ma gratitude va également à Monsieur le Professeur H. WAHL, à Monsieur le Professeur C.P. PINAZZI et à Monsieur B. VISOMBLAIN, chef du Laboratoire de Fabrication des Peintures des usines du Mans de la Régie Renault, qui ont aimablement accepté de juger ce travail.

Je remercie également mes camarades du Laboratoire, le personnel des différents services, en particulier Mme J. FRANCOIS pour son travail dactylographique et tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu par leurs suggestions ou leur aide matérielle.

TABLE des MATIERES

1ère PARTIE

LES RESINES POLYURETHANNES ET LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES (mise au point)

A. GENERALITES SUR LES POLYURETHANNES..... 3

1) ORIGINE DES POLYURETHANNES..... 3

2) CONSTITUTION CHIMIQUE DES POLYURETHANNES..... 3

a) Les premières synthèses d'isocyanates et d'uréthannes par WURTZ..... 3

b) Propriétés des isocyanates..... 4

c) Principe de la polyaddition des isocyanates ; synthèse des polyuréthannes..... 8

d) Préparation du premier groupe de matières de base : les di-et poly-isocyanates..... 10

e) Préparation du deuxième groupe de matières de base, les combinaisons hydroxylées à poids moléculaire élevé.... 18

3) APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES DIFFERENTS POLYURETHANNES..... 21

a) Résines thermoplastiques - Fibres..... 22

b) Vernis et peintures..... 22

c) Adhésifs..... 22

d) Elastomères..... 23

e) Enduits pour textiles..... 23

f) Produits alvéolaires ; mousses..... 23

g) Mortiers de résines synthétiques sans solvant..... 24

B. GENERALITES SUR LES PEINTURES POLYURETHANNES..... 24

1) SYSTEMES A DEUX COMPOSANTS..... 25

2) SYSTEMES A UN COMPOSANT..... 25

a) Systèmes à un composant, durcissant à température élevée..... 26

b) Systèmes à un composant à groupements isocyanates libres..... 26

c) Huiles et alkydes modifiées avec des isocyanates..... 26

3) CONSOMMATION DES PEINTURES POLYURETHANNES..... 28

C. BIBLIOGRAPHIE..... 29

2ème PARTIE

NOUVELLES FORMULATIONS DE PEINTURES ANTICORROSIVES A BASE DE POLYURETHANNES

A. BUT DES TRAVAUX EFFECTUES..... 32

B. FORMULATIONS DE NOS PEINTURES ANTICORROSIVES..... 32

1) DONNES GENERALES..... 32

2) COMPOSITION DES DEUX TYPES DE PRIMAIRES..... 36

a) Réalisation d'un primaire riche en zinc..... 37

b) Réalisation d'un primaire au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge..... 42

c) Comparaison des deux types de primaires..... 45

3) COMPOSITION DES DEUX TYPES DE FINITIONS..... 46

a) Finitions au bleu de phtalocyanine..... 47

b) Finitions jaunes au Titanate de nickel..... 50

C. ASPECTS TECHNOLOGIQUES DE LA PREPARATION DES PEINTURES ANTICORROSIVES. 51

1) FABRICATION PARTICULIERE AU PRIMAIRE RICHE EN ZINC..... 51

2) FABRICATION DES FINITIONS..... 53

3) FABRICATION DU PRIMAIRE AU CHROMATE DE ZINC ET A L'OXYDE FERRIQUE ROUGE..... 58

D. MISE EN OEUVRE DES PEINTURES..... 59

1) LES EPROUVETTES..... 59

a) Eprouvettes non sablées..... 59

b) Eprouvettes sablées..... 60

2) APPLICATIONS DES PEINTURES..... 60

a) Application particulière au primaire riche en zinc..... 63

b) Application du primaire au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge..... 64

c) Application des finitions bleues..... 64

d) Application des finitions jaunes..... 65

E. ESSAIS EFFECTUES SUR LES PEINTURES..... 66

1) DESCRIPTION ET JUSTIFICATION DES DIFFERENTS TYPES D'ESSAIS..... 66

a) Vieillissement naturel aux intempéries..... 66

b) Exposition aux rayons ultra-violets..... 67

c) Brouillard salin..... 67

d) Essais d'adhérence 68
e) Exposition à divers agents chimiques 69
2) RESULTATS OBTENUS 70
a) Vieillissement naturel aux intempéries 70
b) Exposition aux rayons ultra-violets 71
c) Brouillard salin 71
d) Essais d'adhérence 72
e) Exposition à divers agents chimiques 73
F. PRIX DE VENTE DES PEINTURES 80
1) PRIMAIRE RICHE EN ZINC 80
2) PRIMAIRE AU CHROMATE DE ZINC-OXYDE FERRIQUE ROUGE 81
3) LES FINITIONS 82
G. CONCLUSIONS 83
H. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 85

1ère P A R T I E

LES RESINES POLYURETHANNES ET LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

(mise au point)

A. GENERALITES SUR LES POLYURETHANNES

1.- ORIGINE DES POLYURETHANNES

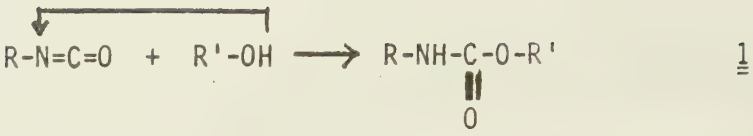
La chimie moderne dispose de trois méthodes pour préparer des produits macromoléculaires. Ce sont la polymérisation (résines vyniliques et diéniques par exemple), la polycondensation (résines phénoliques, aminées, alkydes) et la polyaddition (résines époxydes et polyuréthannes).

La polyaddition des isocyanates a été découverte en 1937 par le Professeur Otto BAYER qui était alors le chef du laboratoire scientifique central des usines BAYER à Leverkusen (1). En effet, à la suite des recherches menées, pour le compte de la firme américaine du Pont de Nemours, par le chimiste William Hume CAROTHERS de 1928 jusqu'en 1937, date de sa mort, et à la lumière des résultats intéressants obtenus avec les polyamides dans le domaine des fibres synthétiques, BAYER a voulu mettre à profit la grande réactivité des isocyanates pour réaliser des macromolécules capables de produire des fibres analogues à celles du nylon, selon un procédé non revendiqué par les brevets de du Pont (2). Ces études de BAYER ont été à l'origine de l'utilisation des polyuréthannes dans les domaines les plus divers.

2.- CONSTITUTION CHIMIQUE DES POLYURETHANNES

a) Les premières synthèses d'isocyanates et d'uréthannes par WURTZ.

Les isocyanates sont connus depuis longtemps ; en effet, c'est le chimiste français Adolphe WURTZ qui a été le premier à préparer, il y a plus de cent ans, quelques mono-isocyanates. En 1848, au cours de ses travaux sur l'isocyanate d'éthyle, il découvrit la réaction fondamentale de formation des uréthannes 1 et la décrivit dans un mémoire présenté à l'Académie des Sciences (3).

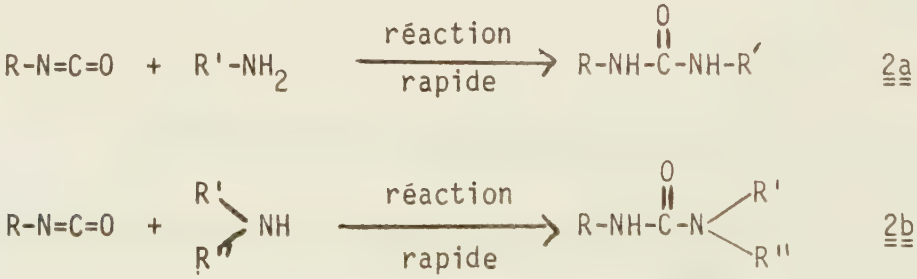


En 1849, A.W. HOFFMANN confirma avec l'isocyanate de phényle les réactions observées par WURTZ en série aliphatique.

b) Propriétés des isocyanates

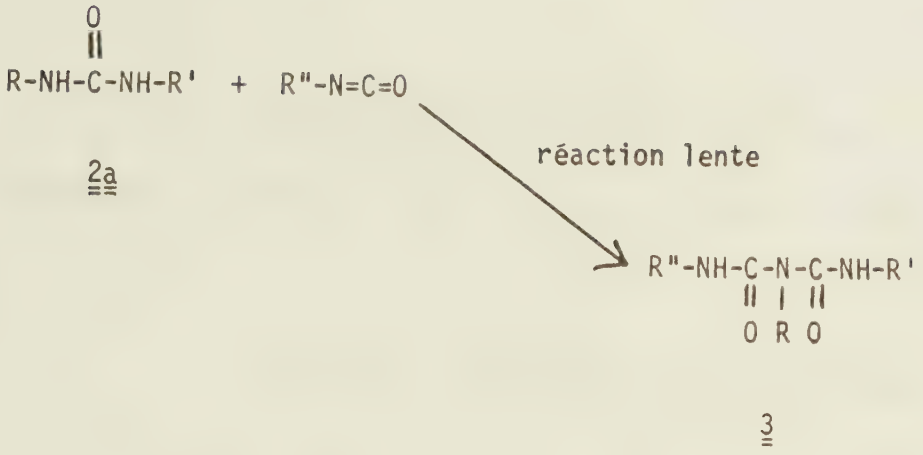
Les isocyanates, qui sont constitués d'un groupement -N=C=O lié à un radical organique R monovalent, peuvent, grâce à la double liaison particulièrement réactive située entre les atomes de carbone et d'azote, additionner presque tous les composés chimiques possédant un atome d'hydrogène mobile. Le radical R peut être aliphatique, aromatique, cyclanique ou même hétérocyclique. Les réactions d'addition s'effectuent à des vitesses différentes suivant la nature de l'isocyanate et du partenaire mis en jeu. Dans l'ordre des affinités réactionnelles décroissantes, les principales réactions des isocyanates sont les suivantes (4) :

- Les amines primaires et secondaires conduisent à des urées substituées asymétriques 2a et 2b.



Cette réaction s'opère généralement sans catalyseur et d'une façon le plus souvent quantitative.

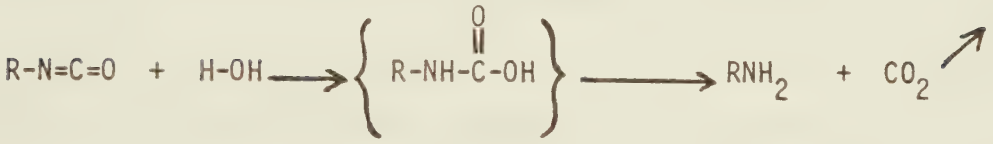
Les urées 2a formées peuvent à leur tour réagir avec les groupes -N=C=O pour donner des biurets 3 (5) :



2a 3

- Réaction avec l'eau.

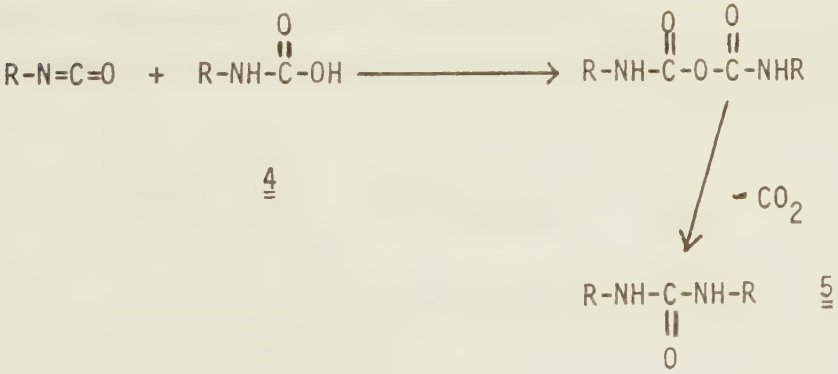
Cette réaction est très exothermique.



4

L'acide carbamique 4 formé est un produit instable qui se décompose, en libérant une molécule de CO_2, pour donner une amine.

Avec un excès d'isocyanate, l'acide carbamique 4 donne un anhydride carbamique qui se décompose, en libérant une molécule de CO_2, pour conduire à une urée symétrique 5.

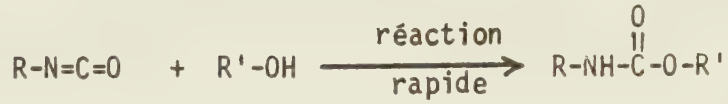


4 5

L'urée 5 pourra, comme les urées asymétriques 2 , réagir sur des groupes -N=C=O pour donner des biurets 3.

- Réaction avec les alcools et les phénols

Avec un alcool aliphatique R'-OH, on obtient un carbamate ou uréthanne 1.

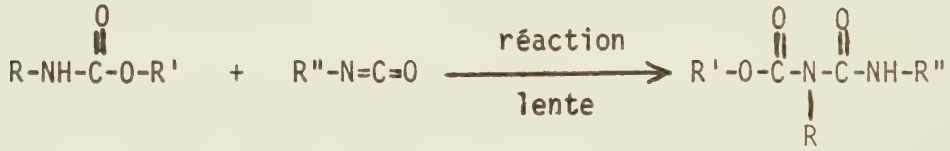


1

Cette réaction est légèrement exothermique.

Avec un phénol R'-OH (R' aromatique), l'uréthanne formé n'est pas stable thermiquement : par chauffage vers 130°C, il se dégrade en phénol et isocyanate.

L'uréthanne 1 peut également réagir sur une fonction -N=C=O pour donner un allophanate 6 (5).

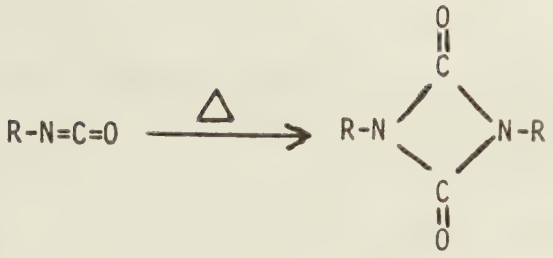


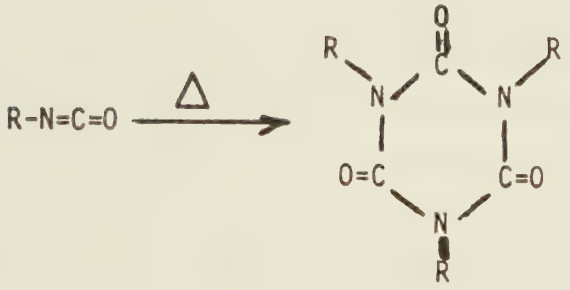
6

- Un acide carboxylique réagit avec une molécule d'isocyanate en donnant une amide 7 avec dégagement d'anhydride carbonique.

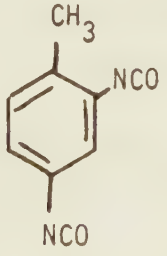
7

- Enfin les fonctions isocyanates peuvent, sous l'influence de la chaleur et de catalyseurs (amines tertiaires), se dimériser et se trimériser. On obtient des urétdiones 8 et des isocyanurates 9 (6,7).

2  8

3  9

La réactivité des isocyanates dépend fortement du radical organique R auquel le groupement -N=C=O est fixé. Si R est aliphatique, l'isocyanate réagira lentement ou difficilement. Si R est aromatique, la réaction se déclenchera d'elle-même à basse température, avec dégagement de chaleur. Si deux groupes -N=C=O sont liés à un radical aromatique, leur réactivité dépendra de leurs positions respectives dans la molécule. En effet, dans le cas du diisocyanate-2,4 de toluylène 10, produit très souvent employé, le groupement -N=C=O en position 2 réagit moins rapidement que celui en position 4, en raison de l'empêchement stérique dû au méthyle.

 10

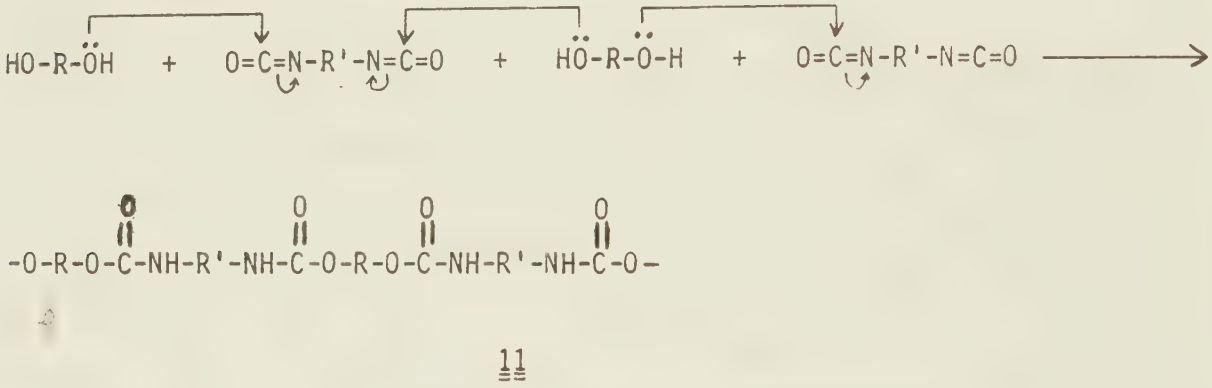
La position <u>para</u> est environ 7 fois plus réactive que la position <u>ortho</u> (8).

c) Principe de la polyaddition des isocyanates ; synthèse des polyuréthannes.

Il convient de noter que polyuréthanne s'écrit avec deux n, la nomenclature officielle réservant la terminaison "ane" aux hydrocarbures saturés non fonctionnalisés (9).

La réaction fondamentale qui est à la base de la synthèse des différents polyuréthannes est l'addition, déjà mentionnée plus haut, d'un alcool sur un isocyanate. Il en résulte la fonction uréthanne 1 qui est très stable et hydrophobe (10).

Quand on applique cette réaction à des composés bifonctionnels, on obtient les polyuréthannes linéaires 11 :



11

Il faut distinguer deux catégories différentes de polyuréthannes linéaires.

- On obtient la première en mettant en oeuvre des produits de bas poids moléculaire, tels que le butanediol-1,4 et le diisocyanato-1,6 hexane.

Le produit obtenu contient un grand nombre de fonctions uréthannes. Sa propriété la plus caractéristique est la thermoplasticité.

- La seconde catégorie résulte de la réaction des diisocyanates avec des diols de poids moléculaire élevé, par exemple des polyesters ou des polyéthers à fonction hydroxyle terminale. Ces polyuréthannes ont un poids moléculaire plus élevé que les polyesters de départ. Malgré cela ils sont solubles dans la plupart des solvants organiques "neutres", c'est à dire

ne comportant pas de fonctions susceptibles de réagir avec les isocyanates. La nature des fonctions terminales du polymère dépend de la quantité de diisocyanate mise en oeuvre. Un excès de diisocyanate (par rapport à la quantité stoéchiométrique) conduira à des produits ayant des groupements isocyanates terminaux, tandis qu'un défaut de diisocyanate donnera un polymère porteur de fonctions hydroxyles terminales.

On obtient un polyuréthanne réticulé 12 (11) si le polyester, réagissant sur le diisocyanate, contient plus de deux fonctions hydroxyles par molécule. On peut aussi allonger, dans une première étape, un polyester linéaire avec un excès de diisocyanate, puis, dans une seconde étape, effectuer la réticulation sur les fonctions isocyanates restées intactes. On obtiendra également de cette façon une macromolécule du type 12.

O = fonction uréthanne

12

De nombreux travaux ont permis de formuler les règles suivantes :

- Un polyester très ramifié a un bas poids moléculaire et contient, comme nous le verrons par la suite, beaucoup de fonctions hydroxylées.Il nécessitera, par conséquent, une quantité assez élevée de diisocyanate. Le polyuréthanne obtenu sera réticulé, rigide, dur et insoluble.

- Un polyester peu ramifié à un poids moléculaire élevé et contient peu de fonctions hydroxyles. La quantité de diisocyanate nécessaire sera faible et le polyuréthanne obtenu sera souple, élastique, tout en restant insoluble dans les solvants organiques.

Nous voyons donc qu'en modifiant les conditions de réaction, on a toutes les possibilités d'obtenir un polymère ayant des propriétés voulues et définies d'avance. Il convient d'étudier maintenant la préparation des matières de base qui se divisent en deux groupes : celui des di-et poly-isocyanates et celui des combinaisons poly-hydroxylées.

d) Préparation du premier groupe de matières de base : les di- et poly-isocyanates.

On connait plusieurs méthodes pour préparer des isocyanates (12), mais un seul procédé est utilisé industriellement. Ce dernier consiste à faire réagir un chlorhydrate d'amine primaire avec du phosgène à une température au-dessus de 100°C, selon les équations suivantes :

$$HCl, H_2N\text{-}R\text{-}NH_2, HCl + 2\ COCl_2 \longrightarrow$$

$$Cl\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}Cl + 4\ HCl \uparrow \qquad (13)$$

$$Cl\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}Cl \longrightarrow OCN\text{-}R\text{-}NCO + 2\ HCl \uparrow$$

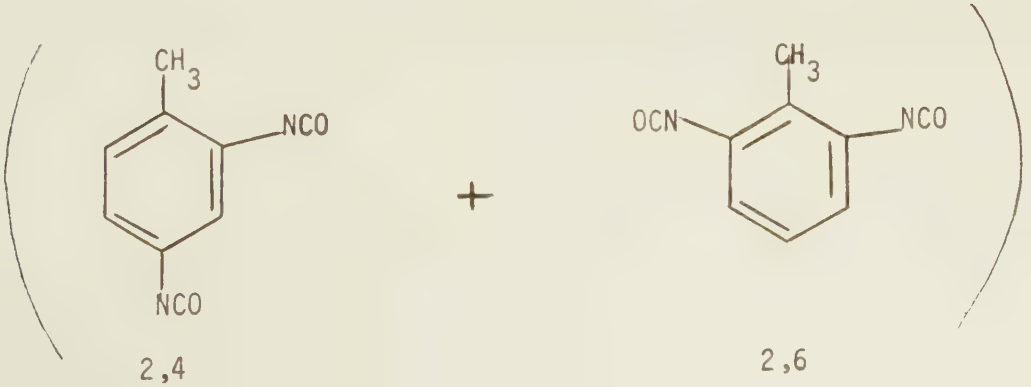
On obtient, tout d'abord, le chlorure 13 de diacide carbamique, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Dans la seconde phase de la réaction, 13 se décompose sous l'influence de la chaleur en di-isocyanate et acide chlorhydrique. On est par conséquent obligé d'éliminer HCl au fur et à mesure de sa formation. Pour ce faire, on prépare une suspension du chlorhydrate de l'amine dans un solvant comme le toluène, le monochloro- ou le dichloro-benzène. Ces solvants dissolvent facilement les isocyanates mais, par contre, dissolvent peu l'acide chlorhydrique. A des températures comprises entre 90 et 120° C, on fait barboter un courant de phosgène dans cette suspension. Dès que le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé, on élimine l'excès de phosgène par un courant d'air sec. La solution d'isocyanate est d'abord filtrée puis évaporée sous vide. L'isocyanate brut ainsi obtenu est purifié par distillation ou cristallisation.

Les isocyanates suivants sont parmi les plus utilisés actuellement.

- L'hexaméthylène diisocyanate 14 (HDI), qui est le plus toxique, du fait de sa tension de vapeur élevée. Etant moins réactif que ses homologues aromatiques, il est moins utilisé.

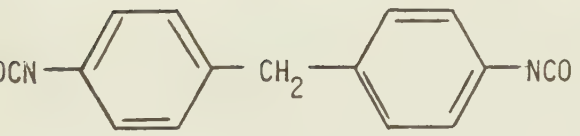
$$OCN-(CH_2)_6-NCO \qquad 14$$

- Le toluène (ou toluylène) diisocyanate 15 est utilisé généralement sous forme d'un mélange des isomères 2,4 et 2,6 dans le rapport 80/20 ou 65/35. Ces deux isomères sont les deux isocyanates liquides les plus faciles à préparer et les meilleur marché.

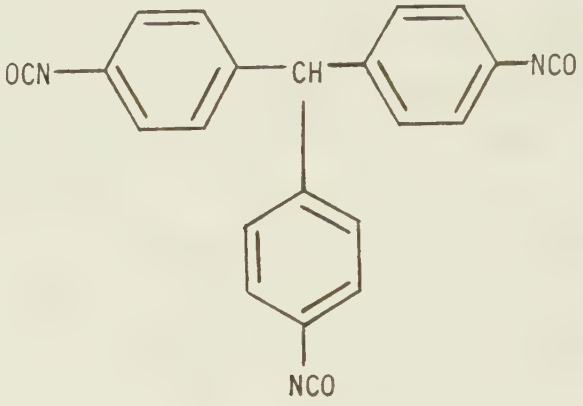


2,4 2,6 15

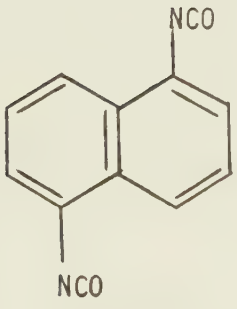
- Il faut citer également le diphénylméthanediisocyanate-4,4' 16, le triphénylméthanetriisocyanate-4,4',4" 17 et le naphtalènediisocyanate-1,5 18.



16



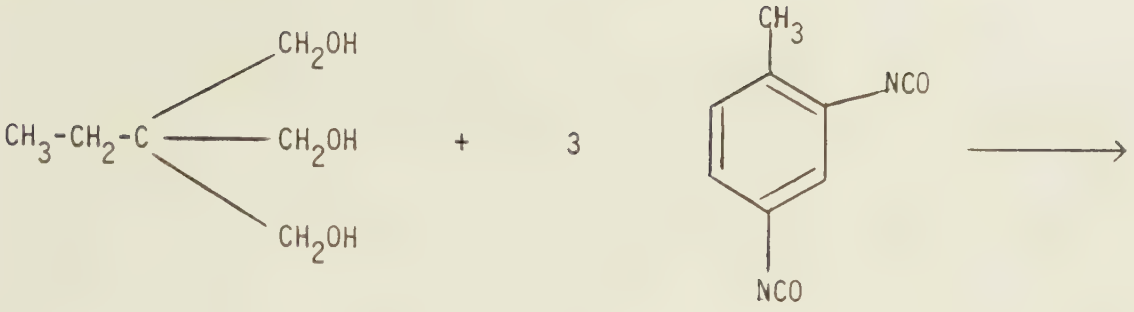
17



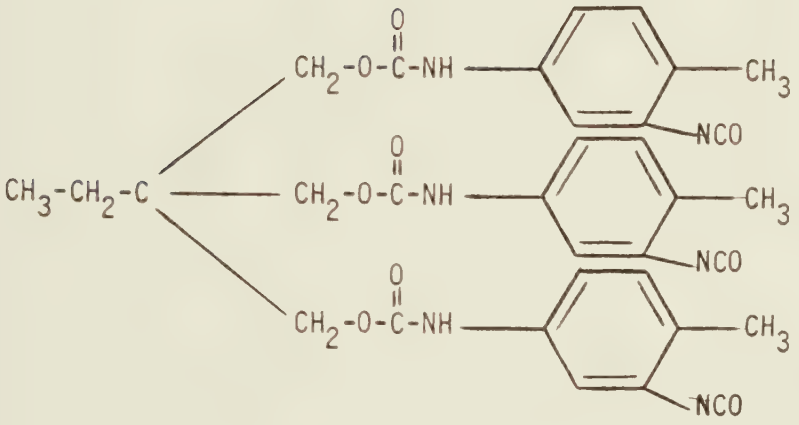
18

Tous ces polyisocyanates sont des produits très réactifs et ont une odeur irritante, par suite de leur tension de vapeur relativement forte. Ils présentent un certain danger pour les personnes qui les manipulent. On sait préparer des polyisocyanates de poids moléculaire relativement important qui sont moins volatils et par conséquent moins toxiques, tel que celui de l'exemple ci-après.

Par réaction d'une molécule de triol, comme le triméthylolpropane 19, avec trois molécules d'un diisocyanate 15, on obtient un triisocyanate contenant le groupement uréthanne. Ce prépolymère n'a aucune odeur et n'est plus toxique : c'est le Desmodur L 20 (13). (Les di-et triisocyanates fabriqués par les usines BAYER portent le nom déposé de "Desmodur").



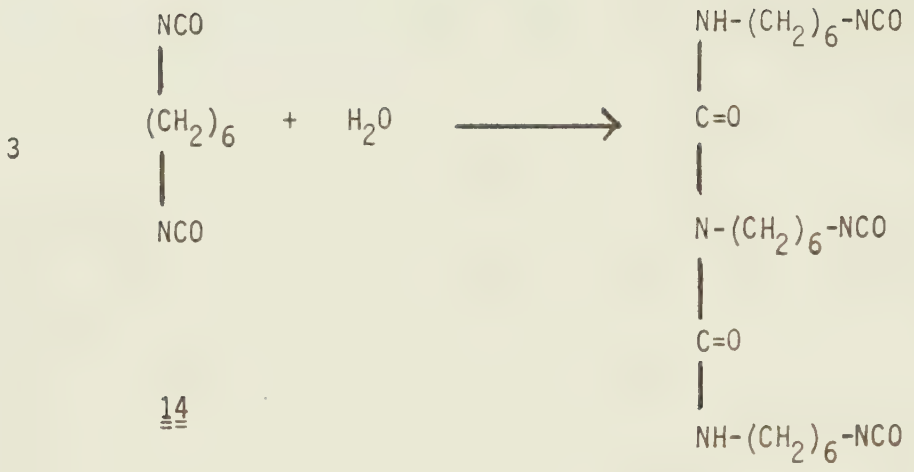
19 15



20

La teneur en diisocyanate 15 monomère, calculée par rapport au Desmodur, est de 0,7 % dans le produit final.

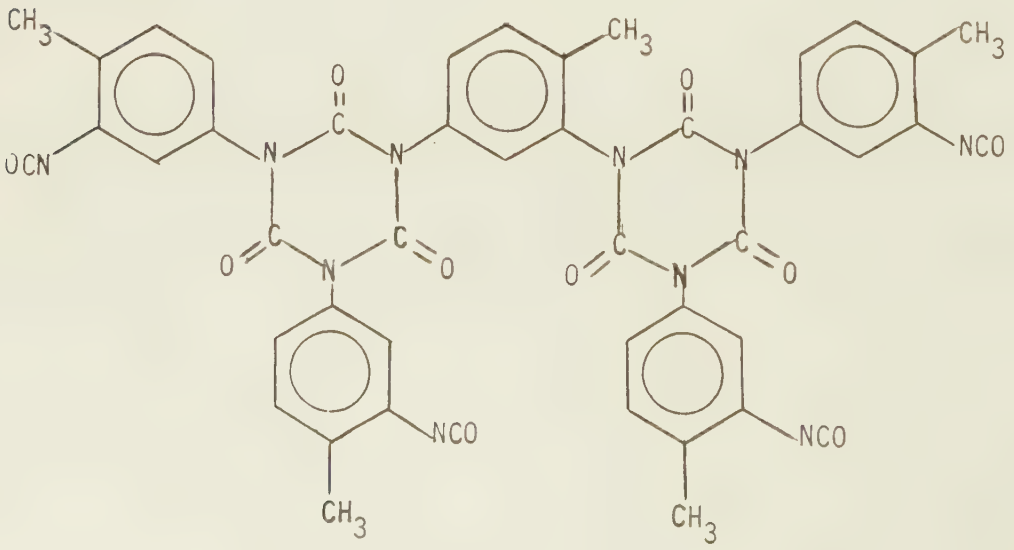
Un autre triisocyanate est facilement accessible. Il se prépare avec d'excellents rendements à partir de trois molécules du diisocyanate 14 et d'une quantité déterminée d'eau. Le produit obtenu est un mélange de différentes combinaisons dans lequel prédomine le N, N', N"-tris-(isocyanato-6-hexyl)-biuret 21 : c'est le Desmodur N (14).



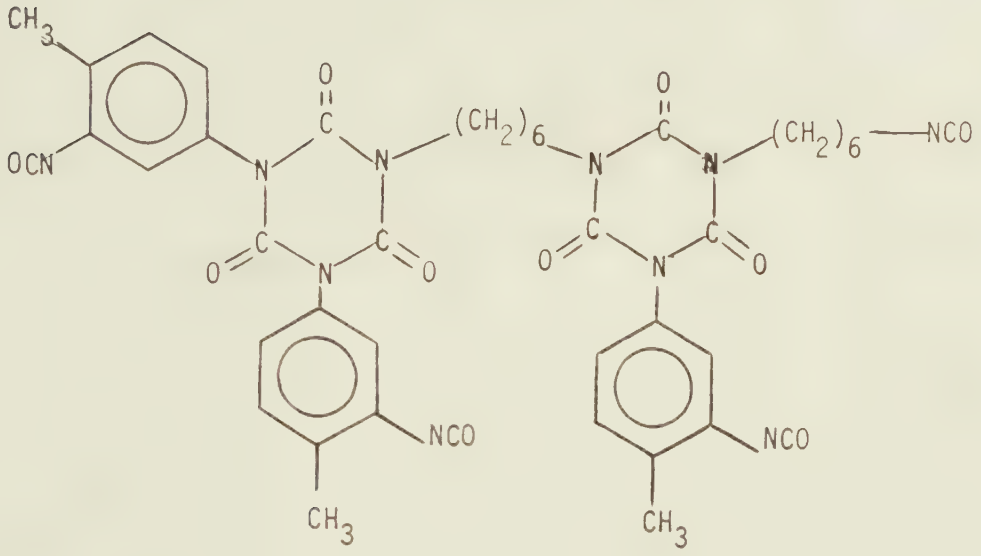
14 21

La teneur en monomère 14, calculée par rapport au Desmodur, est inférieur à 0,7 % dans le produit final. Pour réduire la toxicité, on peut également bloquer le groupe - N=C=O par du phénol ou dimériser la fonction isocyanate sous l'influence de phosphines ou d'amines tertiaires, comme la pyridine. (cf. propriétés des isocyanates).

Il existe des tétraisocyanates renfermant le noyau isocyanurate. Ce sont les Desmodur IL et HL. Le Desmodur IL est un prépolymère préparé à partir de cinq moles de TD I. La structure idéalisée du Desmodur IL est la suivante, dans le cas du 2,4-TDI :



Le Desmodur HL est un copolymère à base de HDI et de TDI dont la structure idéalisée avec le 2,4-TDI est indiquée ci-dessous :

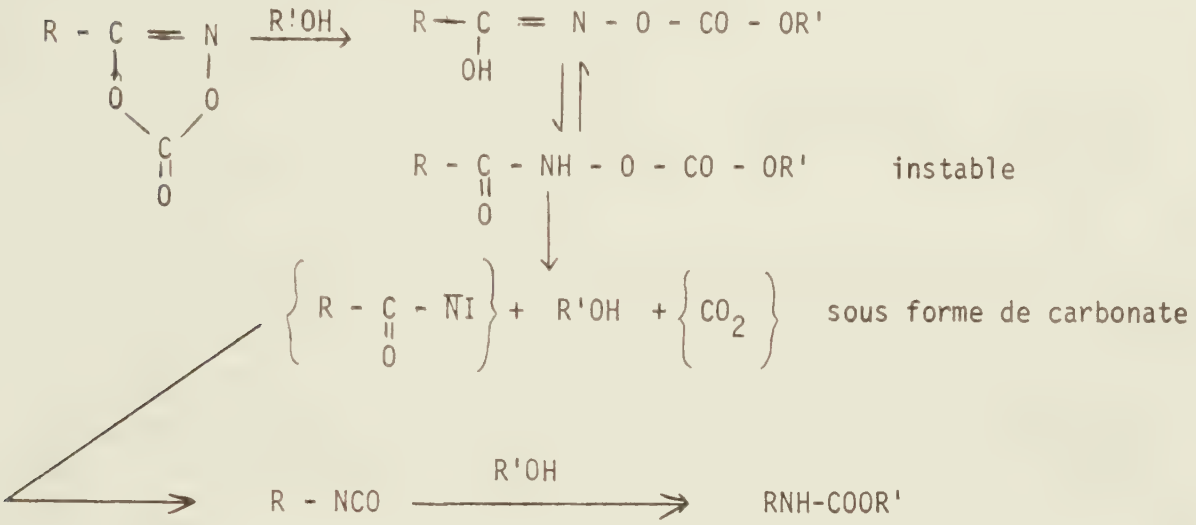


Ces polyisocyanates-isocyanurates sont des résines dures qui abandonnent rapidement leurs solvants et qui possèdent une réactivité élevée. Ils présentent ainsi les conditions nécessaires pour un séchage rapide des polyuréthannes correspondants. Grâce à leur faible teneur en groupements réactifs, ils ne présentent aucun inconvénient physiologique notable.

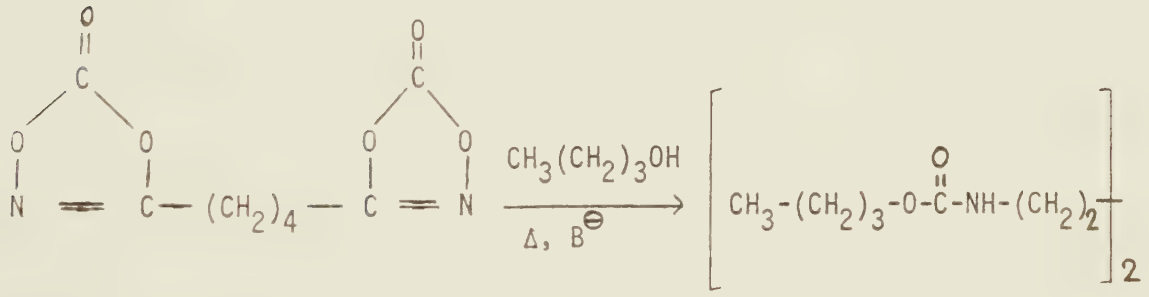
Les propriétés caractéristiques et les principales applications des Desmodur sont indiquées dans le tableau suivant :

Type de Desmodur		Composition chimique	Propriétés caractéristiques	Applications
L	triisocyanate aromatique	3 moles de T.D.I. + 1 mole de triméthylolpropane	Jaunissement sous l'effet de la lumière	Peintures anti-corrosives, combinaisons avec le goudron, système à un composant
IL	T.D.I.-isocyanurate (aromatique polyfonctionnel)	Polymère à base de 5 moles de T.D.I.	Jaunissement modéré, séchage très rapide	Vernis sur bois appliqués à la chaîne
HL	T.D.I./H.D.I. isocyanurate (aromatique aliphatique polyfonctionnel)	Copolymère à base de T.D.I. et de H.D.I.	Résistance aux intempéries, séchage rapide, faible jaunissement	Systèmes à un composant, peintures sur bois résistant aux intempéries
N	triisocyanate aliphatique	3 moles de H.D.I. + H_2O	Pas de jaunissement et résistance remarquable aux intempéries. Séchage lent, d'où nécessité d'un catalyseur de polymérisation	Systèmes résistant aux produits chimiques ; peintures résistant aux intempéries ; pas de jaunissement
VL	diisocyanate aromatique	Diphénylméthanediisocyanate -4,4'	Jaunissement important ; viscosité faible	Enduits sans solvant ; systèmes à un composant
AP stable	Isocyanate aromatique polyfonctionnel bloqué	Desmodur L bloqué au phénol	Dissociation à des températures supérieures à 160 ° C	Systèmes à un composant séchant au four, tels que les vernis électro-isolants ; applications sur caoutchouc et sur métal
CT stable	Polyisocyanate aromatique bloqué	Desmodur IL bloqué au phénol	Confère une stabilité thermique supérieure à celle obtenue avec le Desmodur AP stable. Il est souvent combiné à des polyesters téréphtaliques	Vernis isolants de haute stabilité thermique ; laques, apprêts au four

Plusieurs Desmodur mentionnés dans le tableau précédent conduisent à des polyuréthannes qui jaunissent par exposition prolongée à la lumière. Récemment DIETER, FRISCH et WOLGEMUTH (24) ont synthétisé à partir de carbonate d'adiponitrile des polyuréthannes stables à la lumière, suivant le schéma réactionnel décrit ci-dessous.



De cette façon :



carbonate d'adiponitrile
(A D N C)

La réaction se fait à 120° C en présence d'un catalyseur qui est une base forte (triéthylamine, N-méthyl morpholine) à laquelle on ajoute un sel organique (octoate de zinc). En faisant réagir l'ADNC sur un polyol, on obtient un polyuréthanne qui est stable à la lumière de par sa structure chimique.

Par contre, l'action combinée de la lumière et de l'oxygène, à température ambiante, sur des polyuréthannes synthétisés à partir de diisocyanates aromatiques et de diols, conduit à la formation d'amines aromatiques primaires et d'hydroperoxydes (25).

Oxydation du polyuréthanne : $RCH_2 - O - R' \xrightarrow{O_2} RCH(OOH) - O - R'$

$$RCH(OOH) - O - R' \longrightarrow R - C(=O)H + R'O^{\cdot} + {}^{\cdot}OH$$

Dégradation photochimique du polyuréthanne : $RNH - CO - \xrightarrow{h\nu} RNH_2$

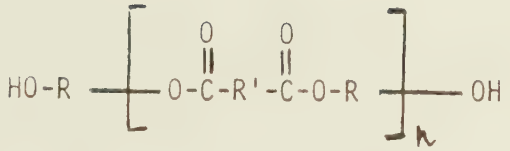
$$RNH - CO - \xrightarrow{h\nu + O_2} RN = N -$$

L'oxydation des groupes $-NH_2$ et la destruction par voie radicalaire des groupes hydroperoxy (-OOH) provoquent la coloration du polymère.

e) Préparation du deuxième groupe de matières de base : les combinaisons polyhydroxylées à poids moléculaire élevé.

Dans le second groupe des matières de base nécessaires à la fabrication des polyuréthannes 12, on trouve des produits de poids moléculaire élevé contenant au moins deux fonctions hydroxylées par molécule. Ce sont essentiellement des polyesters, des polyéthers, des polythioéthers et des polyacétals.

- On obtient des polyesters linéaires 22 par estérification d'acides dicarboxyliques, tels que l'acide adipique ou l'acide phtalique, avec des glycols comme l'éthylèneglycol, le butylèneglycol-1,4 ou le diéthylèneglycol qui est un glycol-éther.



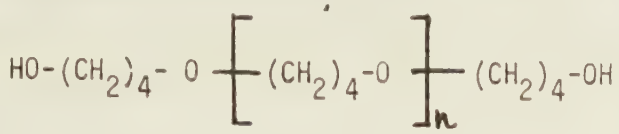
22

Cette polyestérification se fait à 150-200°C en faisant fondre le glycol et l'acide, et en distillant l'eau formée au cours de la réaction. Pour obtenir un polyester porteur de fonctions hydroxylées terminales, il est nécessaire d'ajouter un excès de glycol. La quantité de glycol mise en oeuvre, par rapport à la quantité d'acide dicarboxylique, influence le poids moléculaire du polyester. Une quantité élevée de glycol conduit à un produit de bas poids moléculaire mais riche en groupements -OH ; une quantité presque équimoléculaire de glycol, par rapport à l'acide, donnera un produit de poids moléculaire élevé, relativement pauvre en groupements -OH.

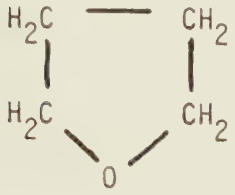
- Les polyesters ramifiés sont fabriqués de la même manière que les linéaires, à cette différence près qu'on incorpore au milieu réactionnel des quantités variables d'un triol comme le triméthylolpropane 19, le triméthyloléthane ou l'hexanetriol-1,2,6. Le tableau ci-dessous indique la composition de quelques polyesters fabriqués par la société BAYER et qui portent le nom de "Desmophen" (15).

Type de Desmophen		Composition chimique	Caractéristique du Desmophen		Caractéristiques des polyuréthannes correspondants.
800	Faible poids moléculaire	2,5 moles d'acide adipique + 0,5 mole d'acide phtalique + 4,1 moles d'hexanetriol-1,2,6.	Produit très ramifié	Haute teneur en groupes hydroxyles	Polymère dur.
1100		3 moles d'acide adipique + 2,1 moles d'hexanetriol-1, 2,6 + 2,1 moles de butylèneglycol-1,4.	Produit ramifié		
2000	Poids moléculaire élevé	acide adipique + éthylèneglycol	Produit linéaire	Faible teneur en groupes hydroxyles	Polymère souple.

- Les polyéthers (Desmophen U) 23 à fonctions hydroxyles terminales peuvent être préparés par polymérisation du tétrahydrofuranne 24 (16). Ces polyéthers sont linéaires.

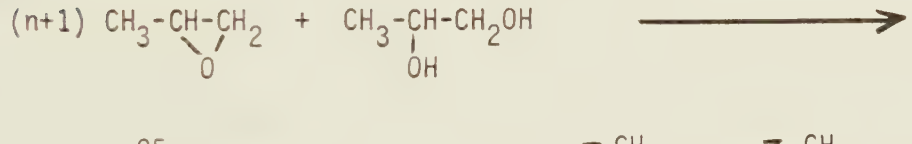


23

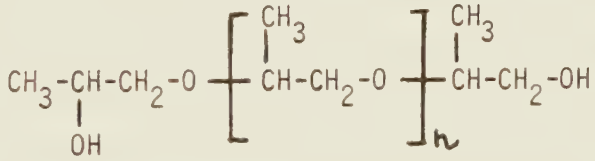


24

D'autres polyéthers 26 ramifiés sont obtenus par polyaddition de l'oxyde de propylène 25 avec des alcools comportant deux ou trois groupes hydroxylés. Le poids moléculaire de 26 dépend de la quantité d'oxyde de propylène mise en oeuvre. Ces polypropylènes-éthers sont des liquides insolubles dans l'eau.



25



26

3.- APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES DIFFERENTS POLYURETHANNES

Le choix entre différents types de matières de base et entre divers modes de mise en oeuvre, permet d'obtenir des produits possédant des propriétés chimiques et physiques très variées, comme le montrent les exemples suivants.

a) Résines thermoplastiques. Fibres.

Le premier polyuréthanne qui a été préparé est une matière thermoplastique (F = 180° C) obtenue par réaction de l'hexaméthylène-diisocyanate-1,6 14 sur le butanediol-1,4. Il a été appelé Durethan U ou Igamid U (17).

Les différents types de Durethan U sont des matières blanches ou légèrement jaunâtres, qui se différencient des polyamides par une meilleure résistance à l'hydrolyse acide ou alcaline. Mais étant donné leurs prix plus élevés que celui du nylon, ils ne peuvent concurrencer ce dernier dans les usages courants. Pourtant, leur dureté et leur rigidité gardent pratiquement la même valeur à l'état sec que dans l'eau, et de ce fait, les fils obtenus à partir du Durethan U se prêtent très bien à la fabrication de brosses et de pinceaux.

b) Vernis et peintures.

Les peintures polyuréthannes donnent lieu à de très nombreuses applications. En faisant réagir des isocyanates avec divers composés employés comme liants, on peut obtenir des produits entièrement nouveaux, faits "sur mesure" en quelque sorte, et susceptibles de présenter les différentes propriétés désirées (18). Il existe différentes techniques d'application pour ces peintures et vernis, telles que le pistolet pneumatique, airless ou électrostatique, le rouleau, la machine à rideau, la vernisseuse et le trempé.

c) Adhésifs.

Les isocyanates réagissant avec les corps contenant des atomes d'hydrogène mobiles, on met à profit cette réactivité dans la préparation d'adhésifs capables de lier le papier, le liège, le cuir, les textiles, le verre, le bois, les caoutchoucs, les matières plastiques et les métaux (19). Une solution de Desmodur R 17 dans le chlorure de méthylène peut servir à l'assemblage des tissus et des métaux, avec le caoutchouc naturel ou de synthèse.

d) Elastomères

Les différents types de Vulkollan sont des élastomères ayant des propriétés comparables à celles du caoutchouc. Ils se préparent à partir de Desmophen 2000, de Desmodur-15 18 en excès et d'adjuvants divers, tels que glycols, diamines et eau (obtention d'élastomères alvéolaires). Le Vulkollan possède une bonne élasticité et une résistance à l'usure très élevée (20). L'ensemble de ses propriétés justifie son emploi dans les constructions mécaniques (joints, membranes, éléments de jonction, de suspension et de protection contre les vibrations), et dans les revêtements résistant à l'usure (semelles et talons de chaussures).

On met en oeuvre ces élastomères soit par coulée (moulages, masses de remplissage), soit par projection directe.

e) Enduits pour textiles.

Les polyuréthannes sont utilisés dans les procédés d'enduction, aussi bien pour les fibres synthétiques que pour les fibres naturelles. Ces enductions ont une excellente adhérence, restent souples jusqu'à -40°C et résistent à la chaleur. Les tissus ainsi enduits servent à la fabrication de vêtements de pluie, rideaux opaques, stores, et bâches. Les enduits sont des solutions de Desmolin (polyesters allongés par les diisocyanates et comportant des fonctions hydroxyles), additionnées de Desmodur L 20.

f) Produits alvéolaires ; mousses.

Ces matériaux alvéolaires sont connus sous le nom de Moltopren. Il faut en distinguer trois groupes :

- Moltopren souple à base de polyesters.
- Moltopren souple à base de polyéthers.
- Moltopren rigide à base de polyesters et de polyéthers.

Les deux premiers groupes sont obtenus par réaction des Desmophen 22 et 23 avec le Desmodur-T 15 (21). Le troisième groupe fait appel au Desmodur-44 16 et à des Desmophen ramifiés, de bas poids moléculaire et riches en groupements -OH. Comme adjuvant, on emploie de l'eau qui hydrolyse les groupes isocyanates, avec libération de gaz carbonique, ce qui permet ainsi l'obtention d'un produit expansé. Il est nécessaire d'une part de réaliser une bonne réticulation, et d'autre part, que le dégagement gazeux ne se produise ni trop tôt ni trop tard.

Le Moltopren à base de polyéthers a une souplesse et une élasticité beaucoup plus grandes que celui à base de polyesters. Le Moltopren souple s'emploie dans le secteur des matières de capitonnage et comme isolant phonique ; le Moltopren rigide sert d'isolant thermique jusqu'à une température de 120°C, mais il est meilleur encore comme isolant thermique contre le froid.

g) Mortiers de résines synthétiques sans solvant.

Les polyuréthannes sont aussi utilisés comme revêtements de sol et en tant que mortiers, dans lesquels ils servent de liant, notamment pour la poudre de quartz, le corindon et le carbure de silicium. Le liant est un prépolymère de polyisocyanate qui durcit par réaction avec l'humidité de l'air. L'application du mortier se fait suivant les méthodes habituellement utilisées, à la truelle ou à la machine.

B. GENERALITES SUR LES PEINTURES POLYURETHANNES

Les peintures à base de polyuréthannes trouvent des applications de plus en plus nombreuses surtout en tant que revêtements protecteurs. Elles sont employées non seulement pour la protection du bois

et des métaux, mais encore comme revêtements de sol et joints d'étanchéité. On peut les classer en deux groupes (22), les systèmes à un et deux composants.

1.- SYSTEMES A DEUX COMPOSANTS

Ces systèmes forment le groupe le plus connu et de loin le plus important des peintures polyuréthannes. L'un des constituants contient des polyisocyanates de poids moléculaire relativement bas et l'autre des polymères hydroxylés. Au moment de l'emploi, on mélange les deux composants, la formation du polyuréthanne s'amorce et se poursuit sur le support. Il existe plusieurs types de systèmes à deux composants :

- Polyisocyanate aromatique (Desmodur L 20) et polyester (Desmophen).
- Desmodur L 20 et polyéther (Desmophen U 23 et 26).
- Desmodur L 20 et résines époxydiques riches en -OH, plus polyol.
- Polyisocyanate aliphatique (Desmodur-N 21)et Desmophen, plus catalyseur de polymérisation.
- Desmodur-N 21 et résines époxydiques riches en -OH : Epikote 1009, plus catalyseur.
- Systèmes sans solvant, utilisant des polyisocyanates aromatiques.

2.- SYSTEMES A UN COMPOSANT

Ces systèmes constituent des peintures prêtes à l'emploi, les polyisocyanates étant mis en solution avec les polymères hydroxylés. On distingue trois sortes de systèmes à un composant :

a) Systèmes à un composant, durcissant à température élevée (130°-150°C).

Les polyisocyanates sont "bloqués" par le phénol sous la forme de phényluréthannes 27 et sont mis en solution avec les Desmophen sans qu'il y ait réaction avec ces derniers.

$$R\text{-}N{=}C{=}O \;+\; C_6H_5\text{-}OH \rightleftharpoons R\text{-}NH\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}C_6H_5 \qquad 27$$

Vers 130°C, 27 se décompose et libère les groupements isocyanates qui vont alors réagir sur les fonctions hydroxylées du Desmophen.

b) Systèmes à un composant à groupements isocyanates libres.

En faisant réagir un excès d'un polyisocyanate sur un polymère hydroxylé, on obtient un prépolymère capable de durcir à la température ambiante, par réaction des groupes isocyanates sur l'humidité de l'air, qui donne des polyurées.

c) Huiles et résines modifiées avec des isocyanates

En remplaçant dans la fabrication des alkydes, l'anhydride phtalique en partie, ou en totalité, par du toluylène diisocyanate 15, on obtient des résines appelées alkydes-uréthannes. Une peinture alkyde-uréthanne a des propriétés qui se situent entre celles d'une peinture polyuréthanne à deux composants et celles d'une peinture glycérophtalique.

De même, si on fait réagir avec 15 les produits résultant de la saponification d'huiles siccatives, on obtient des huiles modifiées aux

isocyanates. Ces deux types de peintures durcissent à la température ambiante, non par formation de polyuréthannes, mais par oxydation à l'air du fait de la présence des siccatifs habituels pour les vernis gras.

Il nous faut également citer un nouveau type de peintures polyuréthannes résultant de la combinaison de polyisocyanates avec des liants tels que les résines acryliques, phénoliques, les copolymères vinyliques, les goudrons et les dérivés cellulosiques.

Nous avons vu plus haut qu'il était possible de "bloquer" les isocyanates. Cette technique est utilisée dans la fabrication des poudres polyuréthannes, mais en remplaçant le phénol par la caprolactame, ce qui permet d'obtenir une bonne coulabilité à température élevée à condition d'avoir transformé, avant le "blocage", les polyisocyanates choisis en prépolymères par réaction sur des polyols (26).

Tous les systèmes à un ou deux composants ont été, pendant très longtemps, soit des systèmes sans solvants, soit des systèmes utilisant des solvants organiques, à cause du caractère hydrophobe de la fonction uréthanne. Il est possible actuellement d'introduire des groupes hydrophiles dans les polyuréthannes par réaction de ces derniers avec la combinaison bisulfitique d'un aldéhyde (formaldéhyde et bisulfite de sodium, par exemple) (27). On obtient ainsi des propriétés hydrophiles suffisantes pour rendre le polyuréthanne dispersable dans l'eau.

3.- LA CONSOMMATION DES PEINTURES POLYURETHANNES

Pour se faire une idée quant à l'extension du domaine d'application des peintures polyuréthannes, il est nécessaire de citer quelques chiffres relatifs à leur consommation dans le monde. En 1960, 2,8 millions de kg de polymères ont été utilisés pour la fabrication de telles peintures, contre 41 millions en 1970. Il est intéressant de comparer ce dernier chiffre à celui de la consommation globale des résines polyuréthannes, chiffre que l'on estime être de l'ordre de 60 millions de kg en 1970. Les 41 millions de kg de polymères se répartissent en 15,3 millions de kg pour les huiles modifiées par les isocyanates, 11,7 millions de kg pour les systèmes catalysés à deux composants, 8 millions de kg pour les systèmes à un composant à groupements isocyanates libres, et 6 millions de kg pour les autres systèmes. En 197I, l'accroissement le plus rapide a porté sur les systèmes à un composant, à réticulation par l'humidité, et sur les systèmes catalysés à deux composants, ces derniers correspondant à 20,6 millions de kg de polymères.

En 1970, la consommation de ces peintures s'est élevée à un total de 106 millions de litres, répartis en 70 millions de litres pour la fabrication de revêtements de sol sans joints, 23 millions de litres pour les vernis pour bois, 6 millions de litres pour les peintures marines et 7 millions de litres pour l'émaillage des fils électriques d'électro-aimants et pour les vernis pour cuir (23).

La production mondiale de polyuréthannes pour 1973 a été de 1 500 000 tonnes dont 100 000 tonnes pour la France.

C.- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1.- O. BAYER - Angew. Chem., 1947, A 59, 257 et Brevet d'application allemand n° L-59-592 du 11 novembre 1937.

2.- M. SOUVE - Chim. et Ind., 1949, 62, n° 5, 451.

3.- A. WURTZ - C.R. Acad. Sci., 1848, 27, 242.

4.- P. CORON - Bull. assoc. franç. Techn. Pétrole, 1961, 146, 223.

5.- M. GROCHOWSKI - Polimery, 1965, 10, n° 1, 1 (voir p. 2).

6.- M. GROCHOWSKI - Polimery, 1964, 9, n° 12, 507 (voir p. 508).

7.- E. WINDEMUTH, W. BUNGE, O. BAYER - Farbenfabriken Bayer, Brevet français n° 1.172.576 (1956).

8.- L. AMAND - Ingr. Chimiste, 1962, 44, n° 226-7, 26 (voir p. 31).

9.- Idem., voir page 26.

10.- P. KURTZ - Chim. et Ind., 1962, 88, n° 3, 222 (voir p. 226).

11.- R. HEBERMEHL - Farbe und Lack, 1955, 61, n° 6, 280.

12.- W. SIEFKEN - Annalen der Chemie, 1949, 562, 75.

13.- O. BAYER - Farbe und Lack, 1958, 64, N° 5, 235 (voir p. 237) et Brevet d'application allemand n° 870.400 (1945).

14.- K.C. FRISCH - Rubber and Chem. Technol., 1972, 45, n° 5, 1442.

15.- T. LESIAK et J. LISIECKI - Chemik (Gliwice), 1964, 17, 14 (voir p. 16).

16.- H. MEERWEIN, D. DELFS, H. MORSCHEL - Angew. Chem., 1960, 72, 927.

17.- A. HÖCHTLEN - Kunststoffe, 1950, 40, n° 7, 221 (voir p. 222).

18.- J.M. BUIST - Rubber and Plastics Age, I964, 45, 279.

19.- P. LONG - Adhesives and Resins, 1954, 2, 251 (voir p. 252).

20.- E. MÜLLER, O. BAYER, S. PETERSEN, H.F. PIEPENBRINK, F. SCHMIDT et E. WEINBRENNER - Angew. Chem., 1952, 64, N° 19/20, 523.

21.- I.A. ELDIB - Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner, 1963, 42, n° 12, 121.

22.- H. HEBERMEHL - Corrosion et Anticorrosion, 1964, 12, n° 4, 193.

23.- W. BRUSHWELL - Peintures, Pigments, Vernis, 1972, 48, n° 7, 425.

24.- J.A. DIETER, K.C. FRISCH et L.G. WOLGEMUTH - J. of Paint Technology, 1975, 47, n° 603, p. 65.

25.- H. SCHULTZE - Die Makromolekulare Chemie, 1973, 172, 57.

26.- H.J. KREUDER, R. DHEIN - XIIème Congrès Fatipec, 1974, 173 à 179.

27.- Farbenfabriken Bayer, Brevet allemand n° 1570 556 (1970) et référence (23), page 431.

2ème P A R T I E

NOUVELLES FORMULATIONS DE PEINTURES ANTICORROSIVES A BASE DE POLYURETHANNES

A.- BUT DES TRAVAUX EFFECTUES

Nous avons voulu mettre au point de nouvelles formulations de peintures anticorrosives destinées à protéger le fer, et comparer leurs efficacités respectives. Pour ce faire, nous avons fabriqué deux types de primaires différents tant par leur composition, que par le principe de la protection qu'ils apportent, et deux types de finition qui eux ne diffèrent que par la nature de certains de leurs pigments. Nous avons souhaité conférer à nos peintures un domaine d'applications aussi vaste que possible, ce qui implique une bonne résistance, non seulement aux intempéries et aux rayons ultra-violets, mais aussi à la plupart des agents chimiques courants, tels que les solvants organiques polaires ou non, les acides forts et les bases fortes, sans oublier l'eau de mer qui est un agent de corrosion important.

Pour que toutes ces conditions soient remplies, nous avons dû établir des formulations de peintures à haute teneur en pigments et résoudre par conséquent des problèmes de sédimentation, d'application et d'adhérence sur le subjectile. Nous avons toujours eu présent à l'esprit, lors du choix des différents composants, le fait que nos peintures devaient être compétitives, quant à leur prix et leurs performances, par rapport aux autres enduits protecteurs déjà existants sur le marché.

B.- FORMULATIONS DE NOS PEINTURES ANTICORROSIVES

1.- DONNEES GENERALES

Nous avons vu précédemment que les deux systèmes de peintures les plus souvent utilisés étaient les systèmes à un composant à réticulation par l'humidité et les systèmes à deux composants. Nous avons choisi d'employer le système à deux composants, car sa fabrication

ne nécessite pas autant de précautions que le système à un composant. En effet, avec ce dernier, il est impératif de se servir de solvants, pigments, charges et autres constituants rigoureusement anhydres, car la réaction des groupements isocyanates libres avec la moindre trace d'humidité provoquerait un dégagement de gaz carbonique qui risquerait d'entraîner l'éclatement du pot de peinture, en plus d'une polymérisation prématurée et indésirable. Etant donné les précautions à prendre, la fabrication de telles peintures nécessite davantage de temps que pour les systèmes à deux composants. Ces derniers se composent d'une base et d'un durcisseur qui sont mélangés au moment de l'emploi. La base contient les composés polyhydroxylés, les pigments, les charges et les différents additifs. Le durcisseur est une solution de Desmodur.

On appelle valeur de base (VB) le poids d'une solution de Desmodur qu'il faut ajouter à une combinaison hydroxylée donnée pour que le rapport des groupes réactifs $\frac{NCO}{OH}$ soit égal à 1 (1). Cette valeur peut être calculée en reportant dans la formule ci-dessous, les teneurs relatives en isocyanates et en hydroxyles des constituants mis en oeuvre.

$$VB\ Desmodur = \frac{42}{17} \cdot \frac{OH\ \%}{NCO\%} \cdot \text{poids de la combinaison hydroxylée.}$$

42 = masse du groupe NCO

17 = masse du groupe OH

NCO% = teneur pondérale en isocyanates du Desmodur utilisé.

OH % = teneur pondérale en hydroxyles de la combinaison hydroxylées(Desmophen).

Dans le cas où $\frac{NCO}{OH} = 1$, un groupement -NCO peut réagir avec un groupement -OH et nous avons un degré de réticulation de 100 %. On dit qu'on a pris 100 % de la VB Desmodur. Par analogie,

on parle de sous réticulation si $\frac{NCO}{OH} < 1$ et le polymère contient alors des groupes OH en excès : par exemple si $\frac{NCO}{OH} = 0,8$, on a pris 80 % de la VB Desmodur et le degré de réticulation est de 80 %. De même si $\frac{NCO}{OH} > 1$, on a sur-réticulation et excès de groupes -NCO. Dans toutes nos peintures, nous avons sur-réticulé pour éviter la présence dans le feuil de fonctions -OH libres qui risqueraient d'augmenter la sensibilité à l'eau (2). De plus, un excès de groupes -NCO permet la formation de polyurées et de biurets qui améliorent la résistance aux agents chimiques, et permet également d'accroître l'adhérence entre les différentes couches de peinture, par réaction avec les groupes uréthannes déjà existants (formation d'allophanates) et avec les groupes -OH apportés lors d'une nouvelle application.

Pour chaque peinture, on peut calculer la concentration volumétrique en pigments (CVP) dans le feuil sec. La détermination de cette valeur se fait au moyen des densités réelles de chaque constituant, la CVP des primaires étant beaucoup plus élevée que celles des finitions.

Nous avons utilisé le même polyuréthanne pour tous les primaires ; dans toutes les finitions le polyuréthanne est également le même, mais diffère de celui des primaires. Ceci a été fait dans le but de pouvoir tirer des conclusions valables, à la fin de nos essais, sans faire de confusion entre les protections apportées par le polymère d'une part, et par les pigments d'autre part.

Dans toutes nos formules, les pourcentages exprimés sont des pourcentages en poids. Les Desmophen dont nous nous servons renfermant déjà des plastifiants, l'adjonction de ces derniers dans nos peintures s'avère évidemment superflue (3).

Au cours du séchage des peintures, une évaporation uniforme des solvants est indispensable, afin d'éviter la formation de cloques et de pores à la surface du feuil, par la suite d'un durcissement trop rapide de la couche superficielle et d'un mauvais entraînement des solvants des couches sous-jacentes. Pour cette raison, il

convient de prêter une attention toute particulière au rapport existant dans la peinture entre solvants lourds et solvants légers. En prenant comme référence l'éther, le tableau ci-dessous donne les indices d'évaporation des principaux solvants utilisables.

Solvants	Indice d'évaporation (éther = 1)	Point d'ébullition (°C)
Méthyléthylcétone (MEC)	2,6	80
Acétate d'éthyle	2,8	76
Méthylisobutylcétone (MIBK)	6,7	116
Acétate d'éthylglycol (AEG)	47	155
Acétate de méthoxybutyle (Butoxyl)	80	169
Diluants		
Toluène	6,1	110
p-Xylène	13,5	138

Les solvants vrais des Desmodur et des Desmophen sont les cétones, les esters, et les éthers-esters ; les hydrocarbures aromatiques peuvent être utilisés en tant que diluants, mais le plus souvent en faibles proportions.

Nous nous sommes servis de Bentone pour éviter la sédimentation des pigments, mais aussi surtout pour rendre la peinture thixotropique et empêcher ainsi que des coulures ne se produisent au moment

de l'application.La Bentone est un agent gélifiant, qui résulte de réactions d'échange d'ions entre des substances argileuses, telles que les bentonites, et des composés organiques appropriés. Les cations de la bentonite sont remplacés par des cations organiques : on obtient ainsi des bentonites organophiles. Il existe plusieurs types de Bentones que l'on choisit en fonction de la polarité des solvants et des diluants utilisés. La majorité de nos composants étant polaires, nous avons toujours utilisé de la Bentone 27 qui est un silicate de magnésium modifié par un dérivé d'ammonium organique.

2.- COMPOSITION DES DEUX TYPES DE PRIMAIRES

Dans ces deux primaires, on emploie le même polyuréthanne, obtenu par réaction du Desmodur L (en abrégé DRL) avec un mélange 1 : 1 de polyester et de polyéther ramifiés, respectivement le Desmophen 800 (DE 800) et le Desmophen 550 U (DE 550 U). On utilise un tel mélange pour avoir une résistance à la saponification supérieure à celle obtenue lorsqu'on utilise seulement des polyesters (4). Le choix du couple DE 800/DE 550 U se justifie par leur compatibilité réciproque. En effet, nous avons vérifié que, quel que soit l'ordre d'addition des deux Desmophen, et après adjonction du DRL, le polyuréthanne ainsi obtenu puis appliqué sur une plaque de verre ne présentait aucun louche et restait parfaitement transparent, même au bout de plusieurs mois.

Nous aurions pu utiliser le couple DE 1100/DE 750 U, mais ce sont des Desmophen déjà anciens, notamment le DE 750 U dont la fabrication va être prochainement arrêtée et qui va être remplacé par le DE 550 U (3).

Etant donné la grande réactivité du Desmodur-L, aucun catalyseur de polymérisation n'est nécessaire. Nous avons pris 120 % de la VB, d'où un taux de réticulation théorique de 120 % (sur-réticulation). Pour le calcul de la VB Desmodur, nous avons :

DR L à 75 % dans l'acétate d'éthyle : % NCO = 13

DE 800 à 100 % : % OH = 8,8

DE 550 U à 100 % : % OH = 11,5

Dans ces primaires, nous avons pris un rapport pondéral $\frac{\text{solvants légers}}{\text{solvants lourds}} = \frac{4}{1}$. Le solvant lourd est l'acétate de méthoxybutyle qui permet à la peinture, une fois appliquée, de bien se tendre. Nous avons voulu éviter l'emploi d'agents de tension tels que les acétobutyrates de cellulose ou les silicones, pour ne pas diminuer l'adhérence entre les primaires et les couches de finition (5).

a - REALISATION D'UN PRIMAIRE RICHE EN ZINC

Dans ce primaire, l'agent protecteur est constitué de poussière de zinc fine (environ 92 % du poids du feuil sec). Le principe de la protection apportée par ce primaire au zinc est celui de la protection cathodique sans générateur auxiliaire. En effet, par rapport à l'électrode normale à hydrogène, on a les potentiels suivants :

E_o = - 0,44 volt pour le couple Fe/Fe^{2+} et

E_o = - 0,76 volt pour le couple Zn/Zn^{2+}.

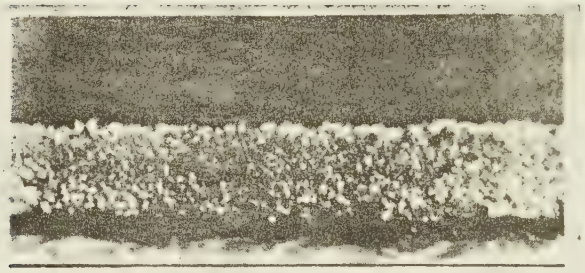
Par conséquent, le couple Fe/Zn, en milieu électrolyte (agent de corrosion), constitue un générateur dont le fer est l'électrode positive (cathode) et le zinc l'électrode négative (anode). Le revêtement obtenu par peinture doit présenter la conductibilité la plus grande possible. En d'autres termes, il faut chercher à réduire la valeur des résistances de contact entre les grains du métal protecteur (6). Or, parmi les couples Redox à potentiels d'électrode inférieurs à celui du couple Fe/Fe^{2+}, nous n'avons aucun métal, à part le zinc, dont l'oxydation n'entraîne que peu de perte de la conductibilité électrique. En effet, à part ZnO, les oxydes correspondant à tous ces métaux sont soit isolants, soit semi-conducteurs.

Pour cette raison, une peinture à l'aluminium ne constituerait pas une protection très efficace du fer. Par contre, quand il apparaît un début de corrosion sur une peinture au zinc, l'oxyde formé ne modifie que très peu la conductibilité moyenne du revêtement dont le pouvoir protecteur n'est pas altéré. En cas de poursuite de la corrosion, le zinc s'oxyde plus avant, sans qu'il y ait attaque du fer sous-jacent. La protection du fer subsiste également quand le revêtement au zinc présente des éraflures ou des fissures : on dit qu'il y a protection par proximité.

C'est à partir d'une concentration minimale de 90 % en zinc que le feuil apporte une protection valable. Les résultats des nombreuses études effectuées dans plusieurs pays ont permis de conclure que la protection optimale impliquait une teneur en zinc de 92 % dans le feuil sec. C'est pour cette teneur en zinc que l'on obtient la protection dite par proximité. Il n'existe actuellement aucune norme officielle quant au pourcentage minimum de zinc que doit contenir une peinture pour que celle-ci ait droit à l'appellation de "peinture riche en zinc", la teneur minimale en poussière de zinc n'étant imposée que dans les cahiers des charges respectifs des différents utilisateurs.

La qualité de la poussière de zinc utilisée a une importance primordiale et il en existe de plusieurs types que l'on caractérise par leur surface spécifique. La nécessité d'une haute concentration en zinc va de pair avec une teneur en liant située à la limite du pouvoir enrobant de ce dernier. On considère que le besoin en liant dans les peintures au zinc est compris entre 0,2 et 0,35 g de liant par mètre carré de surface spécifique de zinc. C'est pourquoi nous avons employé de la poussière de zinc Fine ayant une surface spécifique de 1700 cm^2/g et non de l'Ultra-Fine dont la surface spécifique est de 3400 cm^2/g (7). 92 g de poussière fine de zinc (contenus dans 100 g d'extrait sec de peinture) ont une surface de 15,64 cm^2, ce qui exige d'avoir 0,35 x 15,64 = 5,47 g de liant sec. On verrait de même que 92 g de poussière Ultra-Fine exigeraient 10,94 g de liant sec, ce qui correspondrait à une teneur en zinc inférieure à 92 % dans le feuil sec (et à une protection inefficace). Pour la même

raison, l'adjonction de ZnO, ou le remplacement d'une partie de la poussière de zinc par ZnO, s'avère impossible, du fait de la surface spécifique élevée de ZnO (environ 3,3 m^2/g). De plus, une bonne conductibilité entre les particules n'est obtenue que pour un feuil très compact, ce qui implique une granulométrie hétérogène. Si ces deux conditions sont réunies, alors la protection est optimale. La poussière de zinc Fine, que nous avons choisie, présente bien la granulométrie hétérogène recherchée.

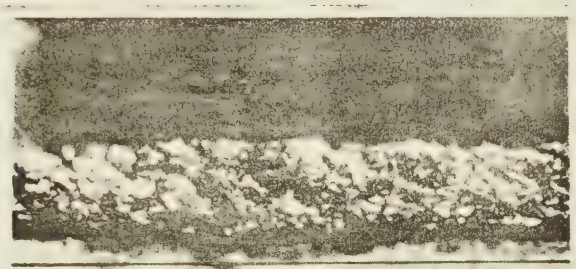


Poussiere de Zinc FINE
Ø moyen 5µ granulométrie hétérogéne
Feuil de 50µ d'épaisseur

Poids du revêtement 6,05 g/m²/µ

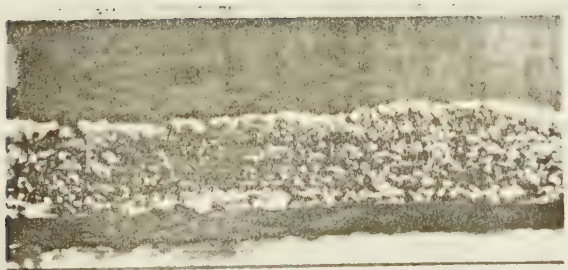
Les particules de zinc sont sphériques et leur diamètre moyen est de 5 microns. On les obtient en vaporisant du zinc solide purifié et en dirigeant les vapeurs ainsi produites vers une installation de condensation, au moyen d'un gaz vecteur inerte. Le terme poussière de zinc est réservé au produit obtenu par distillation et évaporation, alors que le terme poudre de zinc s'applique au produit obtenu par pulvérisation de zinc liquide, procédé qui fournit des particules présentant un aspect déchiqueté, irrégulier et non plus sphérique.

Certains auteurs ont préconisé l'emploi du zinc sous une forme lamellaire, pour réaliser un contact intime entre les particules et obtenir de ce fait une bonne conductibilité. Ces auteurs ont postulé que les lamelles de zinc s'assemblent selon des plans de contact ; en réalité, leur disposition mutuelle est arbitraire et donne lieu à un réseau peu compact. De plus, pour obtenir ces particules lamellaires, il est nécessaire de broyer de la poudre de zinc en présence de solvant et d'acides gras, d'acide stéarique le plus souvent, ce qui isole électriquement les particules les unes des autres.



Poudre de Zinc LAMELLAIRE
Feuil de 50µ d'épaisseur

Poids du revêtement 2,65 g/m²/µ



Poussière de Zinc ULTRAFINE
Ø moyen 2,5µ granulométrie homogène
Feuil de 50µ d'épaisseur

Poids du revêtement 5,03 g/m²/µ

Il faut ajouter à cela que la poudre de zinc lamellaire possède une surface spécifique très élevée, ce qui rend impossible une teneur à 92 % de zinc dans le film sec, d'après ce qui a été dit précédemment.

Etant donné la très haute concentration en zinc de notre primaire, la seule adjonction de Bentone 27 (B_{27}), même à une concentration maximale de 1 % en produit sec par rapport au poids de zinc, n'est pas suffisante pour éviter la sédimentation et la formation d'une croute de zinc. Par conséquent, nous avons dû faire appel à un tensio-actif, le produit 963, qui est un sel électroneutre d'un acide polycarboxylique et d'un dérivé aminé, commercialisé sous forme d'une solution à 50 % dans des composés aromatiques.

A la lumière des considérations précédentes et après divers essais, nous avons finalement mis au point les formulations originales ci-après pour notre primaire riche en zinc.

B A S E		Parties en poids
DE 800 à 50 % dans AEG	(1 : 1)	24,6 g
DE 550 U à 100 %		12,3 g
Acétate d'éthylglycol (AEG)		43,7 g
Acétate de méthoxybutyle (Butoxyl)		28,0 g
Bentone 27 à 15 % dans MIBK/AEG	(4 : 1)	61,3 g
(61,3 g à 15 % ⇒ 9,2 g sec)		(1 % par rapport au poids de zinc)
Produit 963 à 50 % dans des aromatiques		9,2 g (1 % par rapport au poids de zinc)
p- Xylène		9,2 g
Poussière de zinc fine		920,0 g
		1108,3 g

D U R C I S S E U R

Desmodur L à 75 % dans l'acétate d'éthyle 56,95 g

(DR L_{75})

Calcul de la VB Desmodur :

$$\% \text{ OH moyen} = \frac{11,5 + 8,8}{2} = 10,15 \text{ (car DE 800/DE 550 U = 1 : 1)}$$

Nous avons 24,6 g en poids sec de combinaisons hydroxylées.

Donc :

$$VB = \frac{42}{17} \cdot \frac{10,15}{13} \cdot 24,6 = 47,46 \text{ g de DR } L_{75}$$

(100 % de la VB)

Nous avons pris 120 % de la VB,soit :

$1,2 \times 47,46 = 56,95$ g de DR L_{75}

Ce primaire au zinc est destiné à être recouvert de deux couches de finition au bleu de phtalocyanine (voir ci-après).

b - REALISATION D'UN PRIMAIRE AU CHROMATE DE ZINC-OXYDE FERRIQUE ROUGE

La protection est apportée, dans ce primaire, par les pigments de passivation : l'oxyde ferrique rouge et le chromate de zinc. La théorie électronique d'UHLIG (1948) donne une interprétation simple de la passivité (8). Les ions Fe^{3+} de Fe_2O_3 et Cr^{6+} du chromate de zinc, étant avides d'électrons, déplacent de ce fait le nuage électronique du fer métallique sous-

jacent, sans en modifier la structure cristalline. Celui-ci sera donc oxydé superficiellement, en quelque sorte, du fait de cet appauvrissement en électrons. Il est alors passif et résistera aux agents de corrosion.

Le choix des pigments est très important car l'emploi de pigments basiques, susceptibles de réagir avec les groupes NCO au moment du mélange des deux composants, fausse le calcul de la VB Desmodur et réduit également la durée d'utilisation de la peinture. Nous avons, par conséquent, choisi le chromate de zinc ZC 80 qui est acide par rapport au tétrahydroxychromate de zinc fréquemment utilisé. Le chromate ZC 80 est un chromate double de zinc et de potassium, de couleur jaune et de formule K_2CrO_4, 3 $ZnCrO_4$, $Zn(OH)_2$. Son acidité se traduit par une concentration plus forte en CrO_3 et plus faible en ZnO que dans le tétrahydroxychromate de zinc. L'oxyde ferrique que nous utilisons est un produit de synthèse. Nousavons également incorporé de la silice micronisée (Lévilite), qui est classée comme pigment blanc transparent et qui n'a d'autre but que de faire baisser le prix de revient de notre primaire. De ce fait l'adjonction de 1 % (en poids sec) de Bentone 27 a été calculée sur le poids total des pigments plus la charge.

A la lumière des considérations précédentes, et après divers essais, nous avons mis au point les formulations originales ci-après pour notre primaire au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge.

B A S E			Parties en poids
DE 550 U + DE 800 (1 : 1)			334 g
en solution à 30 % dans AEG			(soit 100 g sec)
Oxyde ferrique rouge (Fe_2O_3) 130 F	2	410,4 g	273,6 g
	:	soit 150 %	
Chromate de zinc ZC 80	1	par rapport au liant sec	136,8 g

Lévilite (Silice micronisée)	82 g
	(30 % par rapport au liant sec)
Bentone 27 à 15 % dans MIBK	32,8 g
(32,8 g à 15 % ⟹ 4,92 g sec)	(1 % par rapport aux pigments + charge)
Acétate d'éthylglycol (AEG)	218 g
Acétate de méthoxybutyle (Butoxyl)	77 g
p-Xylène	28 g
	1182,2 g

DURCISSEUR

Desmodur L à 75 % dans l'acétate d'éthyle ($DR\ L_{75}$)	231,42 g

Calcul de la VB Desmodur

Nous avons 100 g en équivalent sec de combinaisons hydroxylées donc :

$$VB = \frac{42}{17} \cdot \frac{10,15}{13} \cdot 100 = 192,85 \text{ g de DR } L_{75}$$

(100 % de la VB).

Nous avons pris 120 % de la VB soit 1,2 x 192,85 = 231,42 g de DR L_{75}.

On entend par liant sec, le poids total en (Desmophen + Desmodur) sans solvant. Soit 100 g de DE + (231,42 x 0,75)g de DR L_{75} = 237,57 g de liant sec.

Ce primaire est destiné à être recouvert de deux couches de finitions jaunes au titanate de nickel (voir ci-après).

c - COMPARAISON DES DEUX TYPES DE PRIMAIRES

Le tableau suivant nous permet de comparer nos deux primaires.

Primaire riche en zinc		Primaire au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge	
	% en poids sur feuil sec		% en poids sur feuil sec
Poussière de zinc fine	92	Pigments (Fe_2O_3 + chromate de zinc)	53,24
Additifs (B_{27} + produit 963)	I,38	Charge (silice)	I0,64
Polyuréthanne	6,73	Additif (Bentone 27)	0,64
		Polyuréthanne	35,49
Concentration volumétrique en pigment sur feuil sec : 6I,2 %		Concentration volumétrique en pigment sur feuil sec : 23, 3 %	

3.- COMPOSITION DES DEUX TYPES DE FINITIONS

Dans les deux types de finition, nous utilisons le même polyuréthanne, obtenu par réaction du Desmodur N (DRN) sur un polyester ramifié, le Desmophen 651 (DE 651). Nous nous servons du DRN dans les finitions, car les polyuréthannes à base de DRL présentent l'inconvénient de jaunir après une exposition prolongée à la lumière, ce qui semble dû au noyau aromatique du DRL (9). Pour les primaires, ce phénomène n'a pas d'importance, mais il n'en est évidemment pas de même pour les finitions où une bonne stabilité de la teinte et du brillant est exigée.

En ce qui nous concerne, nous avons fabriqué une finition contenant des pigments colorés organiques et une autre renfermant des pigments colorés minéraux. Ces pigments n'ayant pas un pouvoir couvrant suffisant, nous avons utilisé comme agent opacifiant du dioxyde de Titane rutile, qui est la variété allotropique haute température du TiO_2. Travaillant en milieu organique, nous avons choisi le TiO_2 RL 21 qui a été traité en surface pour être facilement dispersable dans un tel milieu. Cette qualité de TiO_2 présente en outre une bonne tenue à la lumière, par rapport aux autres pigments blancs opaques, et ne farine pas.

Nous n'avons pas incorporé de charge pour éviter une porosité de la couche de finition.

Dans ces peintures, le rapport solvants légers sur solvants lourds est environ égal à 1. Par conséquent, ayant déjà plus de solvants lourds que dans les primaires, nous n'avons pas utilisé d'acétate de méthoxybutyle qui est peu volatil.

Le Desmodur N ne réagissant que lentement sur le DE 651, l'emploi d'un catalyseur de polymérisation est indispensable. Celui-ci est en général un sel organo-métallique (10). Nous nous sommes servis d'éthyl-2 hexanoate de zinc (octoate de zinc), en solution à 10 % en poids dans le toluène.

Nous avons pris 110 % de la VB, d'où un taux de réticulation théorique de 110 % (sur-réticulation). Pour le calcul de la VB Desmodur, nous avons :

DR N à 75 % dans AEG : % NCO = 16,5

DE 651 à 100 % : % OH = 8

Pour les finitions, moins riches en pigments que les primaires, le poids de Bentone 27 sec que nous ajoutons est calculé par rapport au liant sec.

a) FINITIONS AU BLEU DE PHTALOCYANINE

Ces finitions sont destinées à recouvrir les deux couches de primaire au zinc. Le bleu de phtalocyanine utilisé est le complexe métallifère de cuivre de la phtalocyanine $C_{32}H_{I8}N_8$ et a pour formule brute $C_{32}H_{I8}N_8$ Cu. Pour obtenir une bonne stabilité du brillant et de la teinte, l'addition du pigment organique bleu ne doit pas dépasser 5 % du poids de liant sec. Nous avons préparé une base bleu foncé et une base bleu clair. Le bleu de phtalocyanine possédant un pouvoir colorant élevé, nous n'en ajoutons que 1,3 % par rapport au liant sec dans la base bleu clair, et 3,8 % par rapport au liant sec dans la base bleu foncé. Dans les deux finitions bleues préparées, la concentration volumétrique en pigments (bleu de phtalocyanine + TiO_2) dans le feuil sec est de 15,8 %. Le broyage des pigments a été effectué dans les conditions les plus favorables à un bon enrobage, c'est-à-dire dans les conditions correspondant au point DANIELL. La détermination du point DANIELL fera l'objet d'une étude particulière dans la partie C intitulée, "Aspects technologiques de la préparation des peintures".

A la lumière des considérations précédentes, nous avons mis au point, pour nos peintures de finition bleues les formulations suivantes qui s'inspirent de formulations déjà préconisées par la Société PBU (1).

BASE BLEU CLAIR		Parties en poids
Broyage suivant les données du point DANIELL (voir ci-après)		
DE 65I à 10 % dans AEG + MEC (1 : 1) : 100 cm^3 soit :		99,1 g
Dioxyde de Titane rutile traité(RL 2I)	50:1	127,5 g soit 64 % par rapport au liant sec — 125 g
Bleu de phtalocyanine	50:1	127,5 g soit 64 % par rapport au liant sec — 2,5 g
Octoate de zinc (à 8 % en zinc) à 10 % dans le toluène(catalyseur)		6 g (0,3 % par rapport au liant sec)
Bentone 27 à 15 % dans MIBK (6,7 g à 15 % ⟹ 1g sec)		6,7 g (0,5 % par rapport au liant sec)
En fin de broyage :		
DE 65I à 50 % dans AEG + MEC (1,5 : 1)		I80,2 g (en 2 fois)
		4I9,5 g

BASE BLEU FONCE

La composition est la même que pour la base bleu clair, avec toutefois les modifications suivantes :

TiO_2 RL 21	15 : 1	120 g soit 60 % par rapport au liant sec	112,5 g
Bleu de phtalocyanine			7,5 g

Cette base a donc un poids de 412 g.

DURCISSEUR commun aux bases bleu foncé et bleu clair.

Desmodur N à 75 % dans l'AEG ($DR\ N_{75}$)	131,7 g

Dans ces deux bases, nous avons 100 g de DE 65I sec.

En effet :

99,1 g à 10 % en poids	= 9,9 g
180,2 g à 50 % en poids	= 90,1 g
	100,0 g de DE 65I sec.

Calcul de la VB Desmodur :

$$VB = \frac{42}{17} \cdot \frac{8}{16,5} \cdot 100 = 119,76 \text{ g de DR } N_{75} \text{ (100 \% de la VB)}$$

Nous sur-réticulons à 110 %, soit :

II9,76 x I,I = I3I,7 g de DR N_{75}.

Le poids en liant sec est de :

I00 g de DE 65I + (13I,7 x 0,75) g de DR N_{75} = I98,8 g de liant sec.

b - FINITIONS JAUNES AU TITANATE DE NICKEL

Ces finitions sont destinées à recouvrir les deux couches de primaire au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge. Nous avons réalisé une base jaune foncé et une base jaune clair. Comme pigment minéral, nous n'avons pas voulu nous servir du chromate de plomb $PbCrO_4$ (ou jaune de chrome), du fait de sa toxicité et de sa mauvaise résistance à la lumière, aux vapeurs sulfureuses, aux acides et aux bases. Le titanate de nickel $NiTiO_3$, que nous utilisons, ne présente pas ces inconvénients (11).

Il faut noter que les pigments minéraux ont un pouvoir colorant beaucoup plus faible que les pigments organiques. Pour cette raison, nous avons dû incorporer un pourcentage plus élevé de $NiTiO_3$ que de bleu de phtalocyanine, à savoir, I7 % par rapport au liant sec dans la base jaune foncé et 6,1 % dans la base jaune clair. La CVP dans le feuil est de 15,8 % pour les finitions jaunes comme pour les finitions bleues. Nous indiquons ci-après les formulations que nous avons retenues pour les deux bases jaunes.

BASE JAUNE CLAIR

La formulation est la même que pour la base bleu clair, avec toutefois les modifications suivantes :

TiO_2 RL 21 / Titanate de Nickel	10 : 1	133,1 g soit 66,8 % par rapport au liant sec	121 g / 12,1g

La base a un poids de 425,1 g.

BASE JAUNE FONCE

Identique à la base bleu foncé, avec cependant les modifications suivantes :

TiO_2 RL 21 Titanate de Nickel	3 : 1	135,1 g soit 68 % par rapport au liant sec	101,3 g 33,8 g

Cette base a un poids de 427,1 g.

Le durcisseur commun à ces deux bases jaunes est le DR N_{75} et nous en utilisons la même quantité (131,7 g) que dans les peintures bleues, car nous avons toujours 100 g de DE 65I sec et un taux de surréticulation de 110 %. Le poids en liant sec n'a donc pas varié et reste égal à 198,8 g.

C - ASPECTS TECHNOLOGIQUES DE LA PREPARATION DES PEINTURES ANTICORROSIVES

1) FABRICATION PARTICULIERE AU PRIMAIRE RICHE EN ZINC.

Nous avons exposé précédemment les raisons pour lesquelles nous utilisons de la poussière de zinc fine, sous forme de particules sphériques. Afin de conserver la forme de ces particules, nous ne pouvons pas broyer le zinc en présence des autres constituants, et nous devons nous contenter de le disperser dans la peinture. Cette dispersion du zinc, qui est en relation directe avec l'efficacité de la protection, doit être aussi poussée que possible, sinon il risque de se créer,après application de la peinture, des zones de conductibilités électriques différentes, susceptibles de constituer des couples de corrosion localisée (12). Nous avons uti-

tilisé, pour la préparation des primaires au zinc, une turbine en acier montée en prise directe sur un appareil "Multifix" et tournant à grande vitesse.

L'ordre d'addition des divers constituants est très important. En effet, si l'on incorpore le produit 963 en dernier, c'est-à-dire après gélification du zinc par la Bentone 27, on observe une chute de la viscosité de la base, due à la disparition du gel. De plus, le produit 963 étant soluble dans les aromatiques mais peu soluble dans l'AEG et dans l'acétate de méthoxybutyle, il faut préparer une solution-mère composée de 50 % de produit 963 commercial et de 50 % de p-xylène. Cette solution est ajoutée immédiatement avant l'addition du zinc.

Le gel de Bentone 27 est toujours obtenu en dispersant le produit sec dans le mélange de solvants et en attendant plusieurs minutes afin que la gélification soit totale.

Le processus de fabrication de la base est donc le suivant :

a) Dissolution du mélange DE 800/DE 550 U dans l'AEG et le Butoxyl. Mise en marche de la turbine.

b) Addition de la pâte-mère de Bentone 27.

c) Addition de la solution de produit 963 dans le xylène.

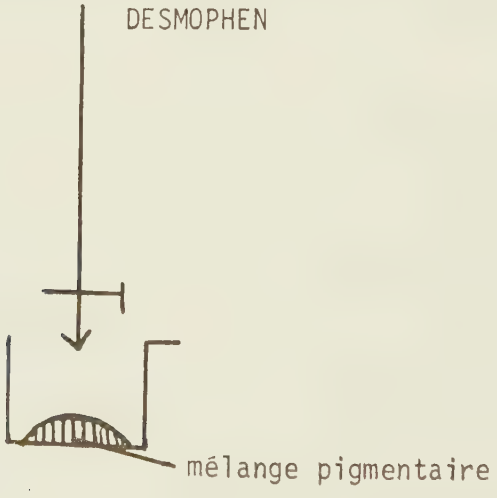
d) Addition du zinc, par petites quantités.

Cette base riche en zinc a une viscosité de 130 secondes à 20°C. Toutes les viscosités ont été mesurées au moyen de la coupe consistométrique n° 4 conforme à la norme Afnor T 30 014 (similaire à la coupe Ford n° 4). Cette coupe permet de mesurer les viscosités comprises entre 1 et 11 stokes environ.

2) FABRICATION DES FINITIONS

Nos peintures étant à deux composants, nous dispersons les pigments dans le mélange des composés polyhydroxylés, car les isocyanates possédent un pouvoir mouillant très faible (13).

Dans un premier stade, nous procédons au broyage du Desmophen, des pigments et des additifs, dans des jarres en porcelaine remplies de billes en porcelaine. Pour que le feuil sec ne soit pas poudreux, en d'autres termes pour qu'il n'y ait pas de farinage , il faut une dispersion optimale des pigments dans le Desmophen. Si on utilise une solution trop concentrée en Desmophen, le pigment se disperse mal car il n'y a pas assez de solvant. Si la solution utilisée est trop diluée, la faible teneur en Desmophen est alors responsable d'un mauvais enrobage du pigment. Nous avons par conséquent procédé, comme il est indiqué ci-après, à la détermination du point DANIELL, ce qui permet de préciser les conditions optimales de dispersion et d'enrobage des pigments.

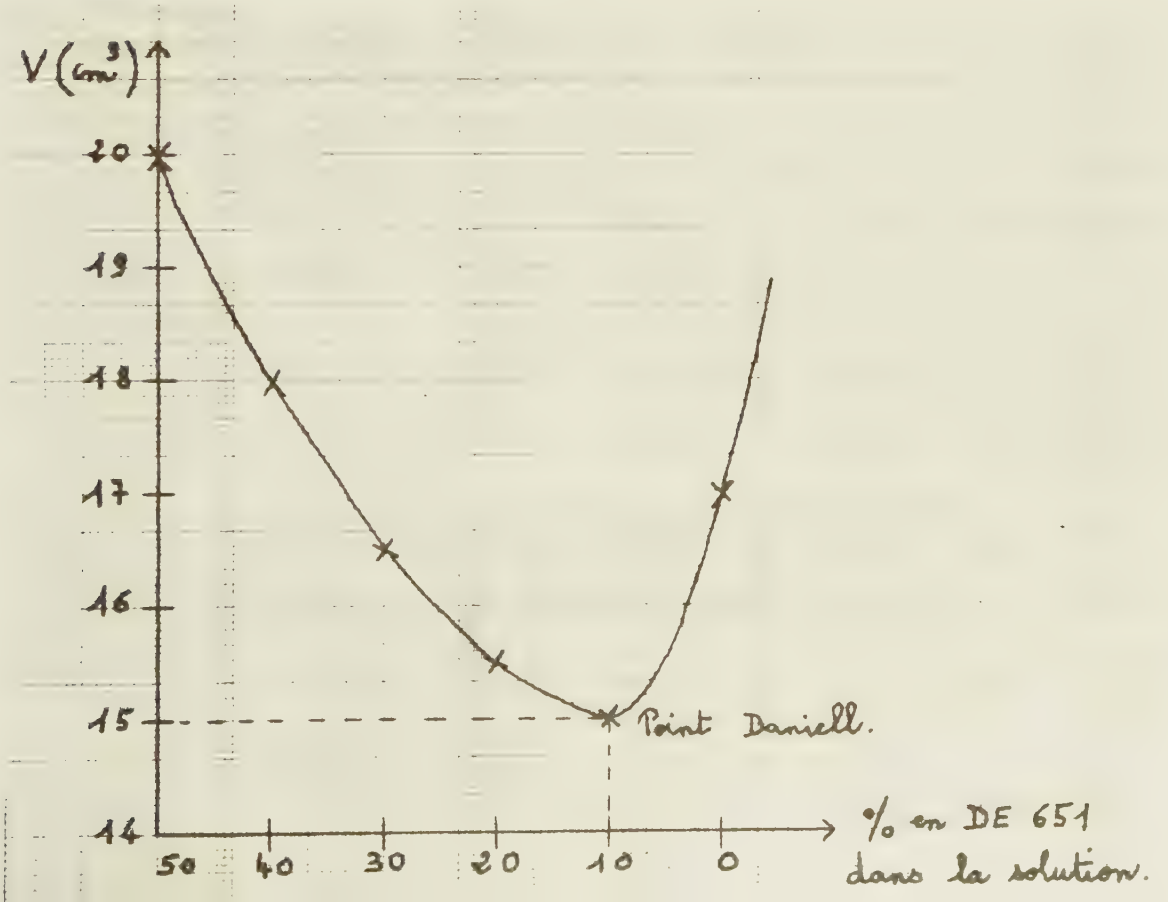


Dans un bécher, on place 20g du mélange de pigments soit 18,2 g de TiO_2 et 1,8 g de bleu de phtalocyanine (rapport 10 : 1). On prépare des solutions de DE 65I à différentes concentrations dans l'AEG : 50 %, 40 %, 30 %, 20 %, 10 % et 0 % (solvant pur). On laisse couler la solution de DE 65I, placée dans une burette, sur les 20 g de pigments, jusqu'à ce qu'ils soient suffisamment mouillés pour que la masse ainsi formée commence à s'écouler quand on incline le bécher de 45 °. Il faut

en effet que cette masse soit assez fluide pour qu'au moment du broyage, elle puisse se glisser entre les billes du broyeur sans les immobiliser. On note alors le volume V de solution écoulée, ce qui donne le tableau suivant :

Concentration de la solution de DE 65I dans l'AEG	V (cm^3)
50 %	20
40 %	18
30 %	I6,5
20 %	I5,5
I0 %	I5
0 % (AEG pur)	I7

On trace la courbe de V en fonction des pourcentages en DE 65I dans les différentes solutions utilisées..



Le minimum de la courbe s'appelle le point DANIELL et nous indique les conditions de broyage permettant d'obtenir une dispersion optimale des pigments, et par conséquent leur meilleur enrobage par le DE 65I (11). Une bonne dispersion permet en outre d'atteindre le maximum du pouvoir couvrant des pigments.

Le faible pourcentage (10 %) en DE 65I au point DANIELL indique que ce Desmophen possède un très bon pouvoir mouillant.

D'après les densités des deux pigments, 20 g de mélange pigmentaire, avec le rapport 10 : 1, occupent un volume de 5,57 cm^3, ce qui correspond à un point DANIELL de 15 cm^3 de DE 65I à 10 %.

Dans notre base bleu foncé, nous avons le rapport 15 : 1 (entre le TiO_2 et le bleu de phtalocyanine), ce qui donne 5,35 cm^3 de volume pigmentaire pour 20 g de mélange de pigments, d'où la nécessité d'utiliser 14,4 cm^3 de DE 65I à 10 %. Or nous nous servons de 120 g de mélange de pigments, occupant un volume de 6 x 5,35 = 32,1 cm^3. Nous devons donc prendre 6 x I4,4 = 86,4 cm^3 de DE 65I à 10 % dans l'AEG. Nous avons augmenté ce volume de 15 %, afin d'éviter une floculation possible des pigments lors de l'adjonction, en fin de broyage, du complément à 100 g en DE 65I sec, sous forme d'une solution à 50 %. De ce fait nous avons pris pour le broyage $(86,4 + \frac{15}{100}\ 86,4)\ cm^3 \# 100\ cm^3$ de DE 65I à I0 %. Ces I00 cm^3 de DE 65I à I0 % pèsent 99,06 g, ce qui correspond à 9,9 g de DE 65I sec. Nous avons calculé la VB Desmodur pour I00 g de DE 65I sec, il nous reste donc à ajouter 90,1 g de DE 65I sec, soit I80,2 g de DE 65I à 50 % dans AEG/MEC. Comme nous l'avons dit plus haut, cette addition est faite en fin de broyage en utilisant deux fractions de 90,I g de DE 65I à 50 %. Nous avons pris soin de laisser tourner la jarre pendant une demi-heure après chaque addition pour que la base ait le temps de s'homogénéiser.

Pour les bases bleu clair, jaune clair et jaune foncé, nous avons toujours pris I00 cm^3 de DE 65I à I0 % ; il résulte de ce qui précède que ceci nous a imposé d'avoir un volume pigmentaire de 32,1 cm^3.

- Dans la base bleu clair, nous voulons un rapport 50 de TiO_2 pour I de bleu de phtalocyanine. Sachant que la densité du TiO_2 RL 21 est égale à 4,I g/cm^3 et que celle du bleu est égale à 1,6 g/cm^3, nous avons :

$x_{(g)}$ de TiO_2 et $y_{(g)}$ de bleu,

d'où $\frac{x}{4,1} + \frac{y}{1,6} = 32,1$ cm^3

D'autre part x = 50 y. Ce qui donne 125 g de TiO_2 et 2,5 g de bleu de phtalocyanine.

De même, pour la base jaune clair :

$\frac{TiO_2}{NiTiO_3} = 10$, ce qui donne 121 g de TiO_2 et 12,1 g de $NiTiO_3$ (densité = 4,56 g/cm^3).

De même, pour la base jaune foncé :

$\frac{TiO_2}{NiTiO_3} = 3$, ce qui exige 101,3 g de TiO_2 et 33,8 g de $NiTiO_3$.

Pour toutes ces finitions, nous pouvons déterminer le rapport volumique Pigments/liant sec = P/L. La résine conférant le brillant à une peinture, cette dernière sera mate si $\frac{P}{L}$ est élevé, comme c'est le cas lors du broyage où $\frac{P}{L} = 4$. En fin de broyage, après adjonction des deux fractions de 90,I g de DE 65I à 50 %, $\frac{P}{L}$ est égal à 0,4. Dans ces deux exemples, le liant sec n'est constitué que par le DE 65I sec. Au moment de l'application, et après addition du DR N_{75}, $\frac{P}{L} = 0,2$. Nous avons voulu conserver le même brillant pour toutes nos finitions, ce qui nous a obligé à avoir un $\frac{P}{L} = 0,2$ pour la peinture prête à l'emploi. Ceci est réalisé, car nous avons toujours 32,1 cm^3 de volume pigmentaire (P) et le même poids du même liant sec (DR N_{75} + DE 65I), donc le même volume (L).

Nous avons incorporé l'octoate de zinc au moment du broyage, car celui-ci est non seulement un catalyseur de polymérisation, mais aussi un agent mouillant.

La Bentone 27 est ajoutée sous forme d'une pâte-mère (gel), dont la préparation a été décrite plus haut.

Nous avons mesuré à chaque fois la finesse du broyage au moyen de la jauge de NORTH, qui permet de déterminer le diamètre moyen des grains les plus gros subsistant dans la base à la fin du broyage. Le principe de cette jauge est d'araser avec une lame d'acier le produit uniformément déposé dans des canaux à fond incliné et de noter la graduation à l'endroit où la peinture présente un aspect granuleux, endroit où l'arasement s'est fait sur le grain lui-même. La partie la plus profonde (100 µ) des canaux correspond à la graduation 0 (broyage grossier) et la moins profonde à la graduation 10 (broyage très fin).

Le tableau ci-dessous rassemble les observations faites :

Bases	Finesse de broyage	Viscosité
Bleu foncé	9 - 10	32 secondes
Bleu clair	9 - 10	30 secondes
Jaune foncé	7 - 8	28 secondes
Jaune clair	8 - 9	29 secondes

La durée du broyage est de 12 heures dans tous les cas.

3 - FABRICATION DU PRIMAIRE AU CHROMATE DE ZINC ET A L'OXYDE FERRIQUE ROUGE

En procédant à la détermination du point DANIELL, nous avons observé que la quantité de Desmophen nécessaire pour effectuer un broyage dans les conditions optimales, est très supérieure à celle dont nous disposons dans notre formulation.

En effet, partant de 100 g secs de mélange DE 550 U/DE 800 et compte tenu du poids de DR L_{75} nécessaire à la réticulation, nous avons 273,57 g de liant sec. Or nous avons pris 492,4 g de pigments plus charge, c'est-à-dire 180 % par rapport au liant sec. La très forte teneur en pigments de passivation, nécessaire dans un primaire anti-corrosif, et le très faible pouvoir mouillant de nos deux Desmophen expliquent que, même en utilisant les 100 g secs de Desmophen, nous ne pourrons pas broyer les divers constituants de la base conformément aux données du point DANIELL. De ce fait, nous avons placé en une seule fois tous les constituants de la base dans la jarre du broyeur, y compris les 100 g de Desmophen sec, sous forme d'une solution à 30 % dans l'AEG. Le rapport $\frac{P}{L}$ en volume est environ égal à 1. Nous avons laissé tourner la jarre pendant 12 heures, ce qui a fourni une finesse de broyage comprise entre 9 et 10.

La viscosité de la base est de 40 secondes.

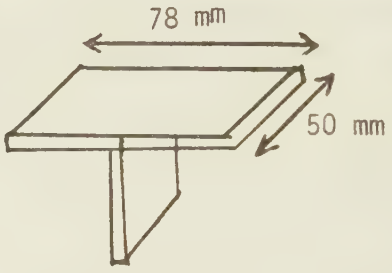
Après adjonction du DR L_{75} et application de la peinture, nous avons obtenu un feuil non poudreux. En effet, l'addition du Desmodur permet d'obtenir une quantité de polyuréthanne suffisante pour enrober les pigments et la charge. Néanmoins, la peinture a un aspect plus mat que dans le cas des finitions, car le rapport $\frac{P}{L}$ est plus élevé, mais ceci n'a évidemment qu'une importance secondaire pour un primaire anti-corrosif.

D.- MISE EN OEUVRE DES PEINTURES

1 - LES EPROUVETTES

Nous avons utilisé la variété de tôle laminée TC, qui est la plus répandue, avec laquelle nous avons confectionné deux types d'éprouvettes.

- La première série comprend des éprouvettes en T, destinées aux essais d'adhérence de la peinture sur le métal. Le montage a été réalisé au moyen de tôles de $\frac{30}{10}$ mm d'épaisseur.



- Les éprouvettes de la deuxième série sont rectangulaires planes et servent pour tous les autres essais. La tôle a une épaisseur d'un mm. Les dimensions des éprouvettes sont 50 x 79 mm^2.

L'état de surface du métal étant très important pour l'adhérence d'une peinture, et donc pour l'efficacité de la protection, nous avons effectué deux traitements de surface différents (14), correspondant à deux types d'éprouvettes différents.

a) Eprouvettes non sablées

Décapage mécanique au moyen de brosses d'acier, précédé et suivi d'un dégraissage au trichloréthylène. La surface obtenue est très lisse et l'adhérence est imparfaite (6).

b) Eprouvettes sablées

On effectue un sablage au corindon (Pression = 3 kg/cm^2), avec élimination à l'air comprimé des poussières se trouvant à la surface du métal, suivi d'un "dégraissage" au trichloréthylène pour éliminer les poussières restant éventuellement sur le subjectile. Le sablage realisé correspond à la norme Sa 3 (échelle suédoise : sablage fin), et confère une certaine rugosité au métal qui facilite l'adhérence des primaires.

2.- APPLICATIONS DES PEINTURES

Nous nous sommes servis d'un agitateur mécanique à palettes pour réaliser le mélange intime des deux composants. Cette agitation a été maintenue pendant une demi-heure. Ce délai de pré-réaction est favorable à l'étalement et conduit à une augmentation de la viscosité. Les viscosités d'application ont été,de ce fait, mesurées après la demi-heure de pré-réaction.

La durée d'utilisation de toutes nos peintures, après mélange des deux composants, est d'au moins une journée. On ne note pas d'évolution notable des viscosités. En effet,après 24 heures, celles-ci n'ont augmenté que de 1 à 2 secondes (coupe consistométrique n° 4).

Le rapport solvants légers sur solvants lourds conditionnant le temps de séchage d'une peinture, il était prévisible que les primaires sécheraient plus vite que les finitions.

Toutes nos peintures ont été appliquées avec un pistolet à air comprimé De Vilbiss, modèle TGA, muni d'une buse, de type E, de diamètre égal à 2,18 mm.

Considérant les principes de protection et les traitements de surface utilisés, nous avons renoncé à passiver le métal par un wash-primer pour ne rien interposer entre les primaires et le fer. Nous avons adopté un délai maximum de 15 minutes entre le dernier traitement de surface et l'application, afin d'éviter le dépôt de poussières ou de graisse sur le subjectile.

Nous avons recouvert le primaire riche en zinc par les finitions bleues et le primaire au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge par les finitions jaunes. Nous avons toujours appliqué deux couches de primaire et deux couches de finition pour obtenir un recouvrement total du fer et du primaire. Un délai de 24 heures est nécessaire entre l'application des diverses couches. Il convient de souligner que des délais plus longs pourraient avoir une influence néfaste sur l'adhérence entre couches, du fait de la formation superficielle d'un film polyurée résultant de l'hydrolyse par l'humidité de l'air des groupes -NCO excédentaires (15). De même, un délai de 3 à 4 heures est insuffisant pour que les sous-couches puissent résister à la détrempe par les solvants contenus dans les couches suivantes qui sont de même nature. Cette détrempe peut entraîner une diminution de l'adhérence. Dans le cas d'une application faite sur une sous-couche "humide", il n'y a pas de détrempe et par conséquent pas de perte d'adhérence (16).

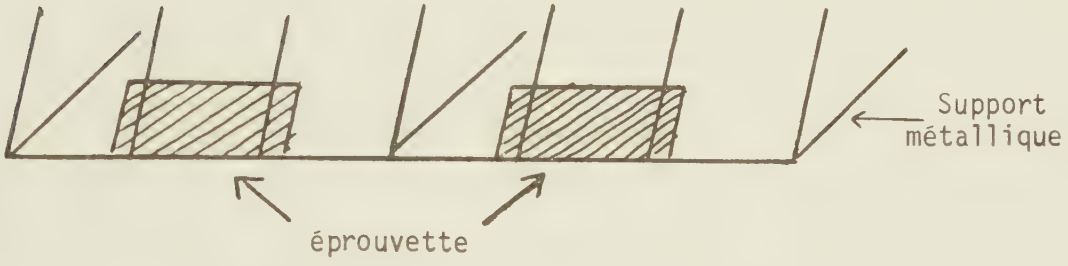
Pour des raisons de commodité, nous avons fabriqué deux teintes différentes pour une même finition, par exemple bleu clair et bleu foncé, afin de permettre à l'applicateur de distinguer la surface déjà peinte de celle à peindre, au moment de l'application de la couche suivante. Ceci n'a pas pu être réalisé pour les deux primaires, étant donné leur très haute teneur en pigments, car même après addition d'une très forte quantité d'un pigment possédant un pouvoir colorant élevé (tel que le bleu de phtalocyanine), nous n'avons observé aucune variation notable de la teinte. Il aurait peut-être fallu, dans ces deux cas-là, utiliser un polyuréthanne déjà coloré dans la masse. PETIT et MARECHAL ont obtenu un tel polymère en ajoutant à la solution des composés polyhydroxylés des colorants réactifs, soit de type diimide soit de type anthraquinonique, et ont noté une bonne stabilité de la teinte (17).

Nous avons mesuré l'épaisseur du feuil sec au moyen d'un "Mikrotest", appareil qui permet de déterminer l'épaisseur d'une couche non magnétique sur un support ferromagnétique. En réglant sur le pistolet la largeur du jet et le débit de peinture, nous avons déposé sur toutes nos éprouvettes 2 x 65 µ de primaire et 2 x 30 µ de finition, soit une épaisseur totale de 190 µ environ. Il nous faut parler des mesures de précaution prises lors de l'application des peintures. En effet, bien que la nocivité des Desmophen soit pratiquement nulle, il n'en est pas de même pour les Desmodur, les pigments, les charges et les solvants. Etant donné que nous avons utilisé un pistolet à air comprimé, nous avons dû veiller à éviter l'inhalation de gouttelettes de peintures. Pour ce faire, nous avons placé les éprouvettes sous une hotte (cabine de pistolage)

et nous nous sommes muni d'un masque absorbant, de lunettes de protection et de gants.

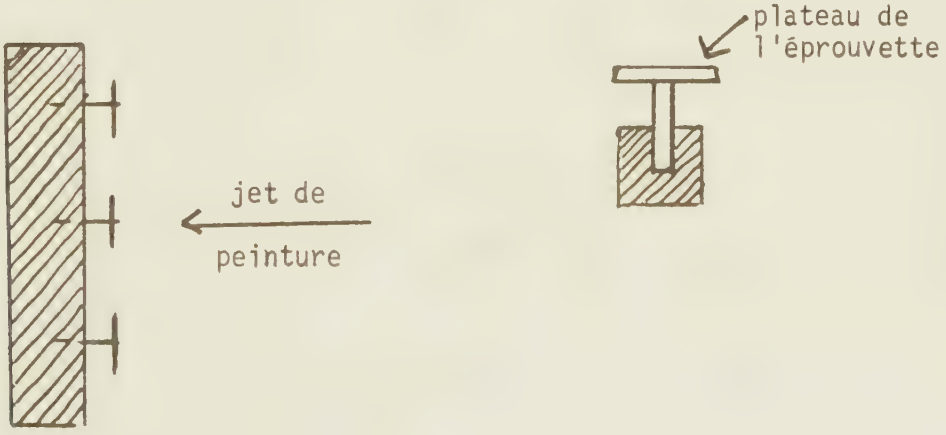
Les éprouvettes rectangulaires planes ont été peintes recto-verso au pistolet, et sur les tranches, au pinceau.

Pour ce faire, nous avons réalisé le montage suivant :



Ceci nous a permis de peindre en une seule fois les deux faces et les tranches des éprouvettes, ces dernières étant retournées après qu'une de leurs faces ait été peinte.

Les éprouvettes en T, quant à elles, ont été placées à force dans un support en bois :



Seul le plateau a été recouvert de peinture.

a) Application particulière au primaire riche en zinc

L'air comprimé, passant dans le pistolet, crée une dépression et il y a, de ce fait, aspiration de la peinture placée dans un godet situé au-dessous du pistolet. Notre primaire étant très chargé en zinc dont la densité est élevée (d = 7,14), nous avons observé successivement la pulvérisation des solvants, puis du zinc. Cette application défectueuse entraîne la formation d'un feuil poudreux et non adhérent. Nous avons dû par conséquent placer le godet contenant la peinture à deux mètres au-dessus du pistolet. Celle-ci est donc injectée par gravité dans la buse, par l'intermédiaire d'un raccord reliant le godet à la tête du pistolet, puis elle est pulvérisée par l'air comprimé. Dans la pratique industrielle, on ne pourrait pas se servir utilement d'un tel montage, et on choisirait plutôt d'appliquer la peinture sous haute pression au moyen du système dit "sans air porteur" (Airless). Il faut noter que pour des concentrations en zinc inférieures ou égales à 85 % dans le feuil sec, nous n'avons jamais eu de telles difficultés d'application.

D'après nos formulations, pour 1108,3 g de Base, il faut 56,95 g de DR L_{75}. Nous avons utilisé 110,83 x 9 = 997,5 g de Base et 5,695 x 9 = 5I,3 g de DR L_{75} auxquels nous avons ajouté 12 cm^3 d'AEG, ce qui nous a donné les résultats suivants :

Viscosité d'application	= 17 secondes
Pression d'application	= 2 kg/cm^2
Distance d'application	= 50 cm
Teneur en liant dans la peinture, à l'application	= 5,72 %
Extrait sec de la peinture, à l'application	= 85 %

La température ambiante était de 10°C au moment de l'application et du séchage. A cette température, le primaire au zinc est hors-poussière en moins de 10 mn, sec au toucher en 1 heure, et sec dur en 20 heures.

b) Application du primaire au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge.

Le pistolet précédent est utilisé en fonctionnement normal, c'est-à-dire que la peinture est aspirée avant d'être pulvérisée.

Nous avons pris 118,22 x 3 = 354,7 g de Base et 23,14 x 3 = 69,4 g de DR L_{75}. Aucune dilution n'a été effectuée.

Viscosité d'application = 19 secondes
Pression d'application = 2,2 kg/cm^2
Distance d'application = 50 cm
Teneur en liant dans la peinture à l'application = 19,4 %
Extrait sec dans la peinture à l'application = 54,5 %

A la température ambiante de 20°C, ce primaire est hors-poussière en une demi-heure, sec au toucher en 2 heures et sec dur en 20 heures.

c) Application des finitions bleues

La première couche de finition est bleu foncé, la deuxième et dernière couche est bleu clair.

On prend 41,2 x 8 = 329,6 g de Base bleu foncé et
41,95x 8 = 335,6 g de Base bleu clair,

pour lesquels il faut chaque fois 13,17 x 8 = 105,4 g de DR N_{75}. On additionne 41 cm^3 d'AEG à la peinture bleu foncé, d'où une teneur en liant de 33,5 % et une teneur en extrait sec de 54 %, au moment de l'application. On additionne 30 cm^3 d'AEG à la peinture bleu clair, d'où une te-

neur de 33,8 % en liant et une teneur en extrait sec de 55,8 %.

Pour ces deux finitions, nous avons :

Viscosité d'application = 26 secondes
Pression d'application = 2 kg/cm^2
Distance d'application = 60 cm

A la température de 20°C, ces peintures sont hors-poussière en 3 heures, sèches au toucher en 20 heures et sèches dures en 3 jours.

d) Application des finitions jaunes.

La première couche est jaune clair, la dernière jaune foncé.

On prend 42,5I x 6 = 255,I g de Base jaune clair et
42,7I x 6 = 256,3 g de Base jaune foncé en

utilisant dans chaque cas 13,17 x 6 = 79 g de DR N_{75}. Pour ces deux peintures nous avons, après addition de 6 cm^3 d'acétate d'éthyle, une viscosité d'application de 30 secondes.

Pression d'application = 1,6 à 1,8 kg/cm^2
Distance d'application = 60 cm
Teneur en liant dans les peintures,
à l'application = 35 %
Extrait sec dans les peintures,
à l'application = 59 %

A la température de 20°C, ces peintures sont hors-poussière en 3 heures, sèches au toucher en 20 heures et sèches dures en 3 jours.

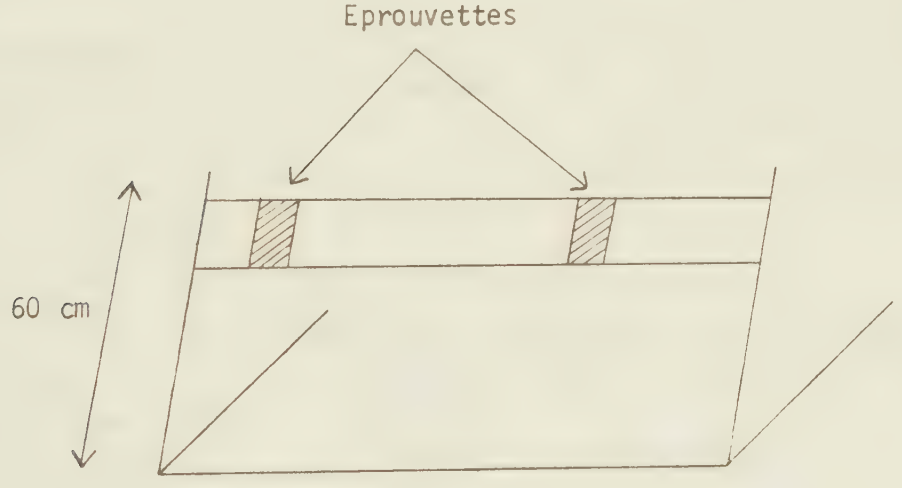
E.- LES ESSAIS EFFECTUES SUR LES PEINTURES

Le revêtement ne remplit efficacement son rôle protecteur qu'après séchage complet, ce qui exige un délai minimum de quinze jours. Avant de commencer les essais, nous avons laissé à température ambiante pendant onze semaines les éprouvettes recouvertes par la peinture de zinc (bleue), et pendant quatre semaines celles recouvertes par la peinture au chromate de zinc - oxyde ferrique rouge (jaune).

1) DESCRIPTION ET JUSTIFICATION DES DIFFERENTS TYPES D'ESSAIS

a) Vieillissement naturel aux intempéries.

Ce test permet d'étudier la tenue du brillant et de la teinte, ainsi que le comportement du feuil (farinage, cloquage). Nous avons fixé sur un support en bois deux éprouvettes rectangulaires sablées et deux éprouvettes rectangulaires non sablées pour chaque système de peinture.



Ce support a été fixé sur le toit du bâtiment chimie de l'I.U.T. du Mans. Les éprouvettes sont orientées au sud-est et sont inclinées de 60° par rapport à l'horizontale. Elles ont été placées à côté des gaines d'évacuation des hottes des laboratoires, afin de rendre le test plus rigoureux (atmosphère viciée).

b) Exposition aux rayons ultraviolets

Cet essai a été effectué au laboratoire de vieillissement accéléré de l'Institut Français du Caoutchouc, au Mans. Les rayons UV sont émis par trois lampes à vapeur de mercure à haute pression de 125 Watts chacune. On obtient une irradiation uniforme monochromatique de longueur d'onde égale à 366 nm. Il convient de noter à ce sujet qu'en utilisant une lampe au Xénon, on aurait pu recouvrir tout le spectre solaire (18). Pour chaque système de peinture, nous avons exposé deux éprouvettes sablées et deux non sablées, rectangulaires planes ; deux éprouvettes sablées et deux non sablées, en forme de T. L'exposition a été maintenue pendant 72 heures. Les éprouvettes ont été placées sur un support en rotation uniforme, à une distance de 17 cm des lampes. Par cet essai, nous avons voulu voir s'il se produisait une dégradation du polymère ou tout au moins une altération de la teinte.

c) Brouillard salin

Cet essai a été réalisé au Laboratoire d'Essais des Peintures de la Régie Renault, au Mans. Il correspond à la norme Afnor X 4I 002 et consiste en la projection, sur les éprouvettes, d'une solution saline à 5 % de NaCl dans de l'eau distillée de résistivité comprise entre 10^5 et 10^6 ohms·cm. Le débit de solution est tel que, sur 80 cm^2 de surface soumise au test, on doit recueillir 2 ml de solution saline par heure (moyenne prise sur 16 heures). Ce test s'effectue à l'intérieur d'une enceinte thermostatée à 35°C.

On raye les éprouvettes jusqu'au métal. La rayure, en forme de V, est faite au moyen d'un stylet en acier HRC, de dureté 63-65, à pointe tronquée de diamètre égal à 3/10 mm.

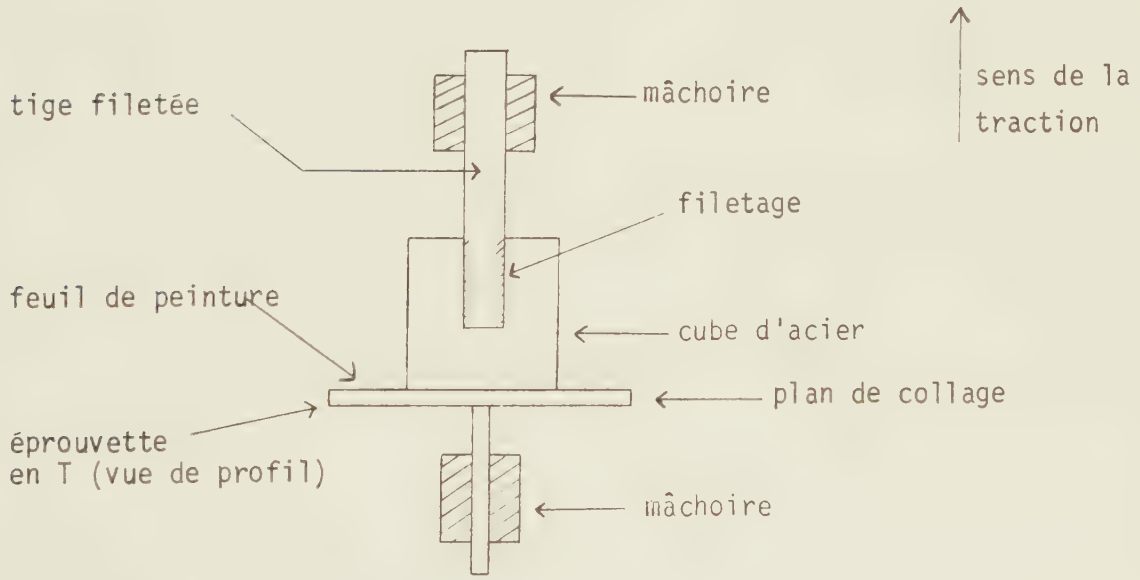
On pratique un essai d'adhérence, au papier adhésif, sur les éprouvettes rayées, au bout de 72 h, 168 h, 240 h, etc, jusqu'à 480 heures, ce qui correspond à la durée totale du test. On tolère qu'au bout de 480 heures 30% au maximum de la surface totale exposée soit cloquée. Nous avons soumis à cet essai, pour chaque système de peintures, deux éprouvettes sablées dont une rayée, et deux éprouvettes non sablées dont une rayée. Toutes ces éprouvettes sont rectangulaires planes.

La présence d'ouvrages métalliques le long des côtes, ainsi que l'emploi généralisé de sel ou de solutions salines pulvérisées sur les routes en vue de lutter contre le verglas, ont justifié l'exécution de ce test. Nous avons aussi voulu comparer, pour les éprouvettes rayées, la propagation de la corrosion dans les deux types de primaires.

d) Essais d'adhérence

Les éprouvettes en forme de T ont été fabriquées, uniquement pour cet essai, afin de répondre aux caractéristiques de l'appareil de traction. Ce test a été effectué au Laboratoire de Résistance des Matériaux du département de Génie Mécanique de l'I.U.T. du Mans.

Nous avons collé sur le feuil de peinture un cube d'acier, de surface de base égale à 10 cm^2, comportant un trou fileté permettant de visser une tige cylindrique.



Pour réaliser le collage du cube d'acier sur le feuil composé de polyuréthanne, nous avons utilisé une colle à deux composants, à base de résines époxydes (Araldite), préparée en ajoutant à un volume de base A W 106 un volume égal de durcisseur HV 953 U. Nous avons

enlevé les débordements de colle pour éviter les effets de bords lors des essais d'arrachement. Le temps de séchage de la colle a été ramené à trois heures en plaçant le montage dans une étuve à 40°C.

Nous avons exercé une traction pure, c'est-à-dire perpendiculaire au plan de collage, ce qui constitue un test plus rigoureux qu'une traction parallèle à ce même plan. Par cet essai, nous avons voulu éprouver aussi bien l'adhérence entre couches, que celle des primaires sur le subjectile, et cela pour des éprouvettes ayant été exposées ou non aux rayons ultra-violets. Nous avons testé, pour chaque système de peintures, deux éprouvettes en T sablées dont une avait été soumise aux rayons UV, et deux éprouvettes en T non sablées dont une avait subi une exposition aux UV.

e) Exposition à divers agents chimiques

Les éprouvettes sont placées dans des bocaux en verre fermés par une plaque de verre. La température d'essai, qui est celle de la pièce où se trouvent les bocaux, reste comprise entre 20°C et 25°C. Les éprouvettes ont été entièrement immergées dans les différents produits chimiques suivants contenus chacun dans un bocal :

- Méthyléthylcétone technique.
- Ethanol à 70 % en poids dans l'eau distillée.
- Acide sulfurique à 10 % en poids dans l'eau distillée (≃N).
- Soude à 20 % en poids dans l'eau distillée (5 N).
- Eau de mer provenant de l'océan atlantique.
- Essence de voiture (Super).
- Gas-Oil.

Ces essais sont couramment pratiqués dans les laboratoires d'application des fabricants de peintures anticorrosives et correspondent aux contraintes chimiques les plus fréquemment rencontrées (3). Pour chaque système de peintures, nous avons placé une éprouvette rectangulaire sablée et une non sablée dans un même bocal et cela pour chacun des sept différents produits.

2) RESULTATS OBTENUS

Nous avons pesé les éprouvettes rectangulaires planes avant et après chacun de nos essais, afin de déterminer une éventuelle variation de poids due au test. Toutes nos observations relatives à un changement de la teinte ou du brillant ont été faites par rapport à des éprouvettes-témoins.

a) Vieillissement naturel aux intempéries

Après 23 semaines d'exposition, on n'observe pas de farinage ou de cloquage, ni d'altération du brillant et de la teinte. Avant d'effectuer la pesée des éprouvettes, à la fin du test, nous les avons lavées à l'eau distillée pour les débarrasser des salissures atmosphériques. Nous n'avons pas observé de variation de poids significative, comme le montre le tableau ci-dessous :

Type d'éprouvettes	Poids avant l'essai (g)	Poids après l'essai (g)
Bleue, non sablée (1)	33, 21 61	33, 21 94
Bleue, non sablée (2)	32, 89 63	32, 88 50
Bleue, sablée (1)	33, 44 04	33, 44 03
Bleue, sablée (2)	33, 47 48	33, 47 22
Jaune, non sablée (1)	31, 45 03	31, 44 54
Jaune, non sablée(2)	32, 06 94	32, 07 47
Jaune, sablée (1)	31, 85 74	31, 84 42
Jaune, sablée (2)	32, 05 50	32, 06 38

L'épaisseur du feuil de peinture n'a pas subi de variation notable au cours de ce test. Bien que le temps d'exposition ait été relativement court, nous avons eu, au début des essais, des chutes de neige et de grêlons, puis des périodes d'ensoleillement intense entrecoupées d'orages.

b) Exposition aux rayons ultraviolets.

Après 72 heures d' exposition continue au UV, nous n'avons décelé aucune modification apparente du feuil, ni aucun changement de la teinte. Après l'essai, on n'observe pas de variation de poids significative , comme le montre le tableau ci-dessous :

Type d'éprouvettes	Poids avant l'essai (g)	Poids après l'essai (g)
Bleue, non sablée (1)	34, 984	34, 982
Bleue, non sablée (2)	35, 015	35, 0I7
Bleue, sablée (1)	33, 907	33, 909
Bleue, sablée (2)	34, 119	34, 120
Jaune, non sablée (1)	31, 370	31, 363
Jaune, non sablée (2)	31, 606	31, 598
Jaune, sablée (1)	31, 903	31, 900
Jaune, sablée (2)	31, 227	31, 2I7

c) Brouillard salin

Les éprouvettes ayant été rayées, il y a eu perte de matière et par conséquent nous n'avons effectué aucune pesée. Après 336 heures d'exposition, seule une éprouvette bleue non sablée présente un cloquage sur une surface d'un cm^2. En incisant la cloque, on remarque que le primaire n'adhère plus sur le métal mais que, par contre, l'adhérence entre couches est bonne. A la fin du test, soit après 480

heures d'exposition, nous n'avons pas observé d'altération du feuil, ou de la teinte, et cela pour toutes les éprouvettes, exception faite du cas cité plus haut. Par ailleurs, le test d'adhérence au papier collant a toujours été négatif avec les éprouvettes rayées.

Il y a propagation de la corrosion à partir de la rayure, et oxydation du fer mis à nu, uniquement pour les éprouvettes jaunes, dont le primaire, rappelons-le, contient le mélange pigmentaire chromate de zinc-oxyde ferrique rouge. Dans le cas des éprouvettes bleues, qui sont recouvertes par le primaire riche en zinc, nous avons donc pu, grâce à ce test, vérifier les données théoriques qui nous avaient conduits à fabriquer un tel revêtement.

En rayant les différentes éprouvettes, nous avons pu constater que tous les feuils de finition possédaient une bonne élasticité. En effet, grâce à leur faible taux de sur-réticulation (110 % de la VB Desmodur), ces feuils contiennent peu de fonctions polyurées, qui sont en principe seules responsables de la dureté de ces derniers.

d) Essais d'adhérence

Les valeurs observées des tractions de rupture sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Type d'éprouvettes	Traction de rupture (kg)
Bleue, sablée, soumise aux UV	41
Bleue, non sablée, soumise aux UV	36
Bleue, sablée	49
Bleue, non sablée	38
Jaune, sablée, soumise aux UV	47
Jaune, non sablée, soumise aux UV	42
Jaune, sablée	54
Jaune, non sablée	50

Dans tous les cas, la rupture a été nette et s'est produite entre les primaires et le métal. L'adhérence entre couches est , par conséquent, satisfaisante. L'exposition aux rayons ultraviolets paraît avoir provoqué une diminution de l'adhérence des primaires sur le subjectile. Cette adhérence est toujours meilleure lorsque la surface métallique a été préalablement traitée. Pour les éprouvettes jaunes, nous avons une meilleure adhérence sur le métal que pour les éprouvette bleues. Ceci est dû au fait que le primaire au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge contient plus de résines polyuréthannes que le primaire riche en zinc, comme le montre le tableau comparatif de la page 39. En effet nous avons toujours observé qu'il restait, après arrachement dans les mêmes conditions, moins de primaire sur les éprouvettes en T dans le cas des peintures au zinc, que dans le cas des peintures au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge.

e) Exposition à divers agents chimiques

A la fin de ce test, et avant d'effectuer la pesée, nous avons lavé les éprouvettes à l'eau distillée et nous les avons laissées sécher pendant 48 heures, à la température ambiante.

Eprouvettes bleues

- Méthyléthylcétone technique

Après 24 heures, on observe un cloquage important sur les deux faces de l'éprouvette non sablée (fin de la protection). Après 10 jours, il y a apparition sur l'éprouvette sablée, de petites cloques sur une face où se sont produites des coulures au moment de l'application de la finition. Après 4 semaines, on n'observe toujours pas de cloquage sur l'autre face. Après 7 semaines, il y a cloquage important sur une face et apparition de petites cloques sur l'autre. Après 10 semaines, il y a cloquage des deux faces de l'éprouvette sablée (fin de la protection).

En retirant les deux éprouvettes de la méthyléthylcétone, on constate pour l'éprouvette non sablée un très fort gonflement du polymère contenu dans la finition et une très bonne adhérence entre couches. Ceci peut expliquer la rapide perte d'adhérence, sur le métal non sablé, du primaire ne renfermant que peu de résines. Le même gonflement s'est produit sur l'éprouvette sablée, mais de façon beaucoup moins prononcée et moins rapide, sans qu'il y ait décollement du primaire. Dans ce cas, le métal reste donc protégé dans une certaine mesure.

- Ethanol à 70 %

Après 24 heures, on observe un cloquage important sur les deux faces de l'éprouvette non sablée (fin de la protection). Par incision des cloques, nous avons constaté qu'il y a eu décollement du primaire au zinc, mais maintien de l'adhérence entre couches. Après 10 jours, il y a apparition sur l'éprouvette sablée, de petites cloques sur une face où se trouve une coulure. Après 13 semaines, il y a toujours le même léger cloquage sur une face, l'autre restant intacte. Après 18 semaines, on observe un cloquage important sur une face et l'apparition de petites cloques sur l'autre. Après 20 semaines, il y a cloquage des deux faces de l'éprouvette sablée (fin de la protection).

Avec les éprouvettes exposées à l'éthanol, on observe le même phénomène de gonflement de la finition que dans le cas de la méthyléthylcétone, avec également décollement du primaire pour l'éprouvette non sablée et adhérence de ce dernier pour l'éprouvette sablée.

- Acide sulfurique à 10 %

Après 10 semaines, il y a fissure de la finition sur les tranches de l'éprouvette non sablée, c'est-à-dire aux endroits où nous avons dû effectuer des retouches au moment de l'application. C'est en ces points qu'il y a eu attaque de la finition, puis du primaire au zinc par l'acide sulfurique, le dégagement d'hydrogène faisant éclater les couches de finition. Après 13 semaines, on observe un cloquage très important et plusieurs fissures par lesquelles s'échappe du sulfate de zinc, le fer étant lui aussi attaqué (fin de la protection).

Pour l'éprouvette sablée, nous avons constaté après 13 semaines un début de cloquage sur les tranches, accompagné d'un léger dégagement gazeux, sans doute de l'hydrogène. Après 19 semaines, les cloques qui s'étaient développées à partir des tranches étant devenues plus volumineuses, nous les avons incisées pour constater que le métal était attaqué (fin de la protection).

- Soude caustique à 20 %

Nous avons observé le même type d'attaque que pour l'acide sulfurique, mais plus rapidement. Après 5 jours, il y a un cloquage sur les tranches de l'éprouvette non sablée avec un dégagement gazeux (hydrogène). Après 4 semaines, on constate des fissures sur les tranches, et les couches de finition rompues permettent d'entrevoir le primaire. Le dégagement gazeux devient plus intense (fin de la protection).

Dans le cas de l'éprouvette sablée, après 7 semaines, il y a début de dégagement gazeux et apparition d'une petite fissure. Après 10 semaines, les couches de finition sont fissurées tout le long des tranches et il y a un fort dégagement d'hydrogène (fin de la protection).

Dans les deux cas, les couches de primaire ont entièrement disparu, le zinc ayant été transformé en hydroxyde de zinc.

- Essence Super et Gas-Oil

Après 24 semaines, il n'y a aucune modification de l'aspect du feuil pour les éprouvettes sablées et non sablées. L'épaisseur du feuil de peinture n'a pas varié.

- Eau de mer

Après 19 semaines, on observe un léger cloquage sur les deux faces de l'éprouvette non sablée. Après 21 semaines, les cloques ont augmenté de volume et en les incisant, on remarque un début de corrosion du métal (fin de la protection).

Après 24 semaines, on n'observe qu'une seule petite cloque sur une face de l'éprouvette sablée. L'épaisseur du feuil n'a pas varié.

Eprouvettes jaunes

- Méthyléthylcétone technique

Après 3 semaines, très léger cloquage sur une face de l'éprouvette non sablée. Après 6 semaines, léger cloquage sur les deux faces. Après 12 semaines, apparition d'une petite fissure sur la tranche de l'éprouvette non sablée, accompagnée de cloques percées sur les faces. De ce fait, le primaire est à nu en plusieurs endroits, mais reste adhérent et intact. Après 24 semaines, l'aspect des éprouvettes n'a pas changé.

Après 24 semaines, il n'y a aucune modification du feuil de l'éprouvette sablee. L'épaisseur du feuil de peinture n'a pas varié.

- Ethanol à 70 %

Après 3 semaines, il apparaît un très léger cloquage sur une face de l'éprouvette non sablée. Après 12 semaines, le cloquage reste toujours localisé sur la même face, sans évolution notable. Après 24 semaines, l'aspect de l'éprouvette n'a pas changé ; seule une face est légèrement cloquée. L'épa isseur du feuil n'a pas varié.

Après 12 semaines, l'éprouvette sablée est intacte, mais il y a apparition du primaire par transparence, à l'endroit d'une retouche effectuée sur une tranche. Après 17 semaines, le primaire est à nu en plusieurs points sur une tranche de l'éprouvette. Après 24 semaines, l'aspect de l'éprouvette n'a pas changé, le primaire n'étant à nu que sur deux tranches de l'éprouvette. L'épaisseur du feuil n'a pas varié.

- Acide sulfurique à 10 %

Après 24 semaines, il n'y a aucune modification de l'aspect du feuil pour l'éprouvette non sablée. L'épaisseur du feuil n'a pas varié.

Après 17 semaines, il y a formation de petites cloques à partir d'une tranche de l'éprouvette sablée. Après 19 semaines, ces cloques augmentent de volume et il y a apparition d'autres cloques sur une face de l'éprouvette. Après 20 semaines, en incisant les cloques formées à partir des tranches, on observe que le fer a été attaqué (fin de la protection). Il convient de noter que c'est le premier cas rencontré où les éprouvettes sablées résistent moins bien que les éprouvettes non sablées.

- Soude caustique à 20 %

Après 24 semaines, il n'y a que quelques très petites cloques sur les deux types d'éprouvettes. On remarque toutefois que la peinture a perdu son brillant. L'épaisseur des feuils n'a pas varié.

- Essence Super, Gas-Oil

Après 24 semaines, il n'y a aucune modification de l'aspect du feuil pour les éprouvettes sablées et non sablées. L'épaisseur du feuil de peinture n'a pas varié.

- Eau de mer

Après 18 semaines, on observe un léger cloquage des deux faces des éprouvettes. Après 20 semaines, le cloquage aussi bien de l'éprouvette sablée que de la non sablée est devenu très important (fin de la protection). Par rapport aux autres agents chimiques, il faut noter que c'est dans l'eau de mer que nous avons obtenu, et de loin, le plus grand nombre de cloques.

TABLEAU RECAPITULATIF DES ESSAIS CHIMIQUES

S : éprouvette sablée
NS : éprouvette non sablée

Durée des essais : 24 semaines

GENTS CHIMIQUES	Fin de la protection (sauf indication contraire)		Variation de poids (%)	
	Eprouvettes bleues	Eprouvettes jaunes	Bleu	Jaune
C	NS : 24 heures S : 10 semaines	NS : Léger cloquage S : Intact	< 0,5 < 0,5	< 0,5 0
hanol à 70 %	NS : 24 heures S : 20 semaines	NS : Léger cloquage S : Intact	+ 0,8 < 0,5	< 0,5 < 0,5
SO_4 (10 %)	NS : 13 semaines S : 19 semaines	NS : Intact S : 20 semaines	Détruit - 0,8	0 - 0,6
OH (20 %)	NS : 4 semaines S : 10 semaines	NS : Perte de brillant S : Perte de brillant	Détruit Détruit	0 0
sence Super	NS : Intact S : Intact	NS : Intact S : Intact	+ 0,7 < 0,5	0 0
as-Oil	NS : Intact S : Intact	NS : Intact S : Intact	0,5 < 0,5	0 0
au de mer	NS : 21 semaines S : Intact	NS : 20 semaines S : 20 semaines	+ 0,5 < 0,5	+ 0,5 < 0,5

Le tableau ci-dessous indique la résistance à des agents chimiques de peintures époxydes et polyuréthannes se trouvant actuellement sur le marché. Il faut noter qu'il s'agit dans chacun des cas d'une seule et même peinture et non pas d'une gamme constituée de plusieurs couches de peintures différentes, comme c'est le cas pour nos essais.

Les abréviations suivantes sont utilisées :

P = Passable : Le revêtement résiste aux vapeurs chimiques mais ne doit pas être mis en contact avec les réactifs.

B = Bon : Le revêtement peut être utilisé pour l'extérieur de récipients de stockage mais ne résiste pas à une immersion prolongée.

Ex = Excellent: Le revêtement résiste à une immersion prolongée.

Agents chimiques	Polyuréthanne	Epoxyde
MIBK et autres cétones	P	B
Alcools tels que méthanol et alcool isopropylique	B	B
H_2SO_4 (10 %)	P	B
NaOH (10 %)	B	B
Eau de mer	B	Ex
Essence et Gas-Oil	Ex	Ex

F.- PRIX DE VENTE DES PEINTURES

En vue d'une commercialisation possible de nos peintures, nous avons calculé leurs prix de vente, hors-taxe, pour les comparer à ceux des peintures anticorrosives à base de polyuréthannes déjà existant sur le marché. Pour ce faire nous avons utilisé la formule suivante :

(Prix de revient des matières premières + 60 % de frais divers) + 60 % de marge bénéficiaire = prix de vente hors-taxe.

Nous entendons par prix de revient des matières premières, les prix pratiqués lors de l'achat d'une quantité d'un même produit supérieure à 200 kg.

1) Primaire riche en zinc

Constituants des Peintures	Poids utilisé (kg)	Coût par kg (HT) en francs	Coût (HT) en francs
DE 800	1,23	8,30	I0,21
DE 550 U	1,23	7,22	8,88
Butoxyl	2,8	6,50	I8,20
A E G	6,642	4,90	32,55
M I B K	4,168	2,56	I0,67
Bentone 27	0,92	24,3I	22,37
Xylène	0,92	0,98	0,90
Produit 963	0,92	I3,60	I2,5I
Poussière de zinc	92	5,48	504,I6
Base =	110,83		620,45
Desmodur L_{75}	5,695	8,73	49,72
Peinture = Base + Durcisseur	116,525		670,17

Par conséquent 116,525 kg de peinture reviennent à 670,I7 F, soit 5,75 F hors-taxe par kilo. Le prix de vente hors-taxe de notre primaire serait de 14,72 F par kilo. Le prix moyen actuellement sur

le marché est de 19 F hors-taxe par kilo, pour une peinture polyuréthanne contenant de la poussière de zinc.

2) Primaire au chromate de zinc-oxyde ferrique rouge

Constituants de la Peinture	Poids utilisé (kg)	Coût par kg (HT) en francs	Coût (HT) en francs
DE 550 U	5	7,22	36,I0
DE 800	5	8,30	4I,50
Fe_2O_3 130 F	27,36	4,I7	II4,09
Chromate de zinc	I3,68	6,35	86,87
Silice micronisée	8,2	4,58	37,56
Bentone 27	0,492	24,31	II,96
Xylène	2,8	0,98	2,74
Butoxyl	7,7	6,50	50,05
M I B K	2,788	2,56	7,14
A E G	45,2	4,90	221,48
Base =	II8,22		609,49
Desmodur L_{75}	23,142	8,73	202,03
Peinture = Base + Durcisseur	I4I,362		8II,52

Le prix de revient hors-taxe est de 5,74 F par kilo. Le prix de vente serait de 14,69 F hors-taxe par kilo. Il est identique au prix de vente du primaire riche en zinc.

3) Les finitions

Nous prenons le cas de la finition jaune clair :

Constituants de la Peinture	Poids utilisé (kg)	Coût par kg (HT) en francs	Coût (HT) en francs
DE 651	10	11,18	111,80
Octoate de zinc	60 grammes	51 F pour 100 g	30,60
Bentone 27	0,1	24,31	2,43
A E G	9,866	4,90	48,34
M E C	8,064	2,08	16,77
M I B K	0,57	2,56	1,46
Toluène	0,54	0,98	0,53
TiO_2	12,1	3,99	48,28
$NiTiO_3$	1,21	105,00	127,05
Base =	42,51		387,26
Desmodur N_{75}	13,17	22,00	289,74
Peinture = Base + Durcisseur	55,68		677,00

Le prix de revient hors-taxe est donc de 12,16 F par kilo. Le prix de vente serait de 31,13 F hors-taxe, par kilo. En procédant de la même façon pour les autres finitions, nous trouvons les prix de vente suivants :

Type de finition	Prix de vente HT/kg
Bleu clair	26,27 F
Bleu foncé	27,62 F
Jaune clair	31,13 F
Jaune foncé	41,09 F

Le prix moyen de vente des peintures de finition à base de polyuréthannes est de 76,00 F hors-taxe, par kilo.

G.- CONCLUSIONS

Les résultats de nos différents essais font apparaître des domaines d'application distincts pour nos deux systèmes de peintures anti-corrosives. L'excellente résistance à la corrosion en milieux salins des éprouvettes recouvertes du primaire riche en zinc justifie l'utilisation du système bleu de peintures en tant que revêtement protecteur pour des ouvrages métalliques côtiers, portuaires et routiers. En effet, ceux-ci peuvent subir des chocs au cours de leur manutention ou de leur montage, et il faut donc un revêtement capable d'éviter une propagation de la corrosion éventuellement initiée au point de choc. En cas de contact accidentel, donc non prolongé, avec des acides, des bases ou des solvants organiques, notre système de peintures au zinc résisterait sans doute parfaitement bien. Il convient de noter cependant que le primaire au zinc étant très chargé, donc peu souple, il ne devrait être appliqué que sur des supports métalliques rigides, qui n'auraient à subir que peu de contraintes mécaniques (c'est le cas notamment pour les exemples d'application cités plus haut). L'utilisation éventuelle de ce système bleu de peintures dans d'autres domaines telle que la protection de pièces d'automobiles (pots d'échappement, bas de caisse) nécessiterait des essais complémentaires, comme la résistance aux chocs et au gravillonnage.

Sa très bonne résistance aux différents agents chimiques fait de notre système de peintures jaunes, le revêtement tout indiqué pour l'extérieur des cuves de stockage ou de fabrication, et même l'intérieur des citernes. En effet, ces utilisations impliquent un contact relativement prolongé avec des produits chimiques et nécessitent de ce fait une inertie aussi complète que possible du revêtement. La protection apportée par nos peintures n'est réellement efficace que si le métal a été sablé, et non pas simplement décapé à la brosse métallique, comme le montrent les résultats des essais que nous avons effectués à la traction et aux agents chimiques. En effet, dans ces deux séries d'essais, les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la surface du métal avait été correctement sablée puis dégraissée au préalable. Nos deux systèmes de peintures ont en commun une excellente stabilité aux intempéries et à la lumière solaire, ce qui permet leur emploi comme revêtements extérieurs aussi bien qu'intérieurs. Ces revêtements sont d'une extrême facilité à entretenir, du fait de leur caractère hydrophobe. Le grand avantage des résines polyuréthannes sur les résines époxydes (souvent utilisées dans l'anti-corrosion),

réside dans le fait qu'il est possible de les appliquer quelle que soit la température extérieure, alors que pour les résines époxydes le durcissement (réticulation) ne se produit pas pour des températures inférieures à 10° C et ne s'effectue que très lentement en-dessous de 20° C. Nous avons appliqué le primaire riche en zinc à une température ambiante de 10° C et nous avons pu observer que le temps de séchage n'était pas modifié de façon notable par rapport à une application faite à 20° C. Ce point est évidemment très important dans la pratique.

La comparaison entre les prix de vente de nos peintures, et de celles déjà présentes sur le marché,permet de conclure que les produits que nous avons fabriqués sont compétitifs. Néanmoins, pour que ceux-ci aient plus d'impact sur une clientèle éventuelle, il conviendrait de diversifier la gamme des coloris, notamment en ce qui concerne les primaires. Pour cette raison, nos prochaines recherches porteront sur la possibilité de colorer dans la masse le polyuréthanne employé dans les peintures primaires, en espérant qu'un tel procédé ne rendra pas ces peintures trop onéreuses.

H.- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1.- Société PROGIL, BAYER, UGINE - Notice technique.

2.- L. AMAND - Ingr. Chimiste, 1962, 44, n° 226-7, 26 (voir p. 44).

3.- L. ORSINI - (Société PROGIL, BAYER, UGINE), communication personnelle.

4.- J.M. SAMIOS - Australas. Corros. Eng., 1967, 11, n° 10, 9 (voir p. 11).

5.- P. KAHN - (Société METAUSEL), communication personnelle.

6.- J. VANDEMAELE- Zinc, Cadmium et Alliages, 1967, n° 40, page 2.

7.- J. VANDEMAELE - (Société de la Vieille Montagne), communication personnelle.

8.- P. BACHMANN - Notions pratiques de génie chimique, 1964, édition Dunod.

9.- P. KURTZ - Chim. et Ind., 1962, 88, n° 3, 222 (voir p. 229) et référence (4), page 10.

10.- BLAGONRAVOVA, PRONINA et AREF'EVA - Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenenie, 1965, (1), 3-5 et Chem. Abstr., 1965, 63, 1873 a.

11.- M. RICCARAND - (Société des couleurs LEFRANC-BOURGEOIS), communication personnelle.

12.- Notice du Centre Technique du Zinc - page 5.

13.- Voir référence (2), page 45.

14.- J. MEYNIS de PAULIN - Peintures, pigments, vernis, 1961, 37, 488.

15.- Société PROGIL, BAYER, UGINE - Anticorrosion, notice technique, page 2.

16.- Voir référence (14), page 494.

17.- B. PETIT et E. MARECHAL - Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, (7-8), 1591,1597,1602.

18.- J. MORAND - (Institut Français du Caoutchouc), communication personnelle.